

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-311681

(43)Date of publication of application : 07.11.2000

(51)Int.Cl. H01M 4/38

H01M 4/02

H01M 4/04

H01M 4/62

H01M 10/40

(21)Application number : 11-261516 (71)Applicant : CANON INC

959716/D/1

(22) Date of filing : 16.09.1999 (72) Inventor : KAWAKAMI SOICHIRO

ASAO MASAYA

(30) Priority

Priority number : 10282087

11050471

Priority date : 18.09.1998

26.02.1999

Priority country : JP

JP

(54) NEGATIVE ELECTRODE MATERIAL FOR SECONDARY BATTERY,
ELECTRODE STRUCTURAL BODY, SECONDARY BATTERY AND THEIR
MANUFACTURE

959716/D/1

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an electrode structural body capable of contributing to a lithium secondary battery having a long cycle life, high capacity and high energy density.

SOLUTION: This electrode structural body is composed of a collector 100 and a negative electrode material layer 101 for a lithium secondary battery containing particles 103 containing, as a main constituent, an amorphous alloy having a nonstoichiometric ratio composition expressed by a formula Sn.A.X. In the formula, A represents at least one kind of transition metal, and X represents at least one kind selected from a group comprising O, F, N, Mg, Ba, Sr, Ca, La, Ce, Si, Ge, C, P, B, Bi, Sb, Al, In, S, Se, Te and Zn. However, X may not be contained. In the number of atoms of the respective atoms in the formula, a relationship of $\text{Sn}/(\text{Sn}+\text{A}+\text{X})=20\text{-}80$ atom.% should be satisfied.

LEGAL STATUS [Date of request for examination] 09.08.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 04.08.2004

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3620703

[Date of registration] 26.11.2004

[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 2004-018284

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 03.09.2004

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JPO and INPI are not responsible for any
damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not

reflect the original precisely.

2. *** shows the word which can not be translated.

3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] Negative-electrode electrode material for lithium secondary batteries containing the particle which used the amorphous Sn-A-X alloy of a non-stoichiometric ratio presentation as the principal component. among the above-mentioned formula, a kind was shown at least and A was chosen from the group of transition metals to which X changes from O, F, N, Mg, Ba, Sr, calcium, La, Ce, Si, germanium, C, P, B, Bi, Sb, aluminum, In, S, Se, Te, and Zn -- a kind is shown at least. However, X does not need to contain. Moreover, in the atomic number of each atom of the above-mentioned formula, it has the relation of

Sn/(Sn+A+X) =20 - 80 atom %.

[Claim 2] Said amorphous alloy is electrode material according to claim 1 whose full width at half maximum which appears in the range of X diffraction 2theta=25 degree-50 degree of CuK alpha rays is 0.2 degrees or more.

[Claim 3] Said amorphous alloy is electrode material according to claim 1 whose full width at half maximum which appears in the range of X diffraction 2theta=25 degree-50 degree of CuK alpha rays is 0.5 degrees or more.

[Claim 4] Said amorphous alloy is electrode material according to claim 1 whose full width at half maximum which appears in the range of X diffraction 2theta=25 degree-50 degree of CuK alpha rays is 1.0 degrees or more.

[Claim 5] Said amorphous alloy is electrode material according to claim 1 whose full width at half maximum which appears in the range of X diffraction 2theta=40 degree-50 degree of CuK alpha rays is 0.5 degrees or more.

[Claim 6] Said amorphous alloy is electrode material according to claim 1 whose full width at half maximum which appears in the range of X diffraction 2theta=40 degree-50 degree of CuK alpha rays is 1.0 degrees or more.

[Claim 7] Electrode material according to claim 1 whose magnitude of the microcrystal calculated from X-ray diffraction analysis of said alloy particle is 500A or less.

[Claim 8] The electrode object according to claim 5 whose magnitude of the microcrystal calculated from X-ray diffraction analysis of said alloy particle is 200A or less.

[Claim 9] The electrode object according to claim 6 whose magnitude of the microcrystal calculated from X-ray diffraction analysis of said alloy particle is 100A or less.

[Claim 10] Electrode material according to claim 1 whose mean particle diameter of said particle is 0.5-20 micrometers.

[Claim 11] Electrode material according to claim 1 whose content of said alloy in said particle is 30 % of the weight or more.

[Claim 12] Furthermore, electrode material according to claim 1 which contained the water soluble polymer ingredient as a binder.

[Claim 13] Electrode material according to claim 12 whose content of said binder is 1 - 10 % of the weight.

[Claim 14] Electrode material according to claim 1 whose content of said particle is 80 - 100 % of the weight.

[Claim 15] Said transition-metals element is electrode material according to claim 1 chosen from Cr, Mn, Fe, Co, nickel, Cu, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Ir, Pt, Au, Ti, V, Y, Sc, Zr, Nb, Hf, Ta, and W.

[Claim 16] Furthermore, electrode material according to claim 1 whose content of the oxygen element contained in said alloy particle is 5 or less % of the weight 0.05 % of the weight or more.

[Claim 17] Furthermore, electrode material according to claim 1 whose content of the oxygen element contained in said alloy particle is with a weight of 0.1 or more 3 or less % of the weight.

[Claim 18] Furthermore, electrode material according to claim 1 whose content of the fluorine element contained in said alloy particle is 5 or less % of the weight.

[Claim 19] Furthermore, electrode material according to claim 1 whose content of the fluorine element contained in said alloy particle is 3 or less % of the weight.

[Claim 20] Electrode material according to claim 1 whose content of the oxygen contained in said particle is 0.05 ~ 5 % of the weight.

[Claim 21] Electrode material according to claim 1 whose content of the fluorine atom contained in said particle is 5 or less % of the weight.

[Claim 22] Said alloy is electrode material according to claim 1 which is an alloy containing carbon.

[Claim 23] Electrode material according to claim 1 which contains at least one element chosen from three groups who consist of said alloy, the group 1 who consists of Pb, Bi, aluminum, Ga, In, Tl, Zn, Be, Mg, calcium, and Sr, the group 2 who consists of a rare earth metallic element, and the group 3 who changes from

a metalloid element to a list.

[Claim 24] Said alloy Electrode material containing two elements chosen from three groups who consist of the group 1 who consists of Pb, Bi, aluminum, Ga, In, Tl, Zn, Be, Mg, calcium, and Sr, the group 2 who consists of a rare earth metallic element, and the group 3 who changes from a metalloid element to a list according to claim 23.

[Claim 25] Said alloy Electrode material according to claim 23 which contains at least three elements chosen from three groups who consist of the group 1 who consists of Pb, Bi, aluminum, Ga, In, Tl, Zn, Be, Mg, calcium, and Sr, the group 2

who consists of a rare earth metallic element, and the group 3 who changes from a metalloid element to a list.

[Claim 26] Said alloy Electrode material according to claim 23 which contains at least one element chosen from the group 1 who consists of Pb, Bi, aluminum, Ga, In, Tl, Zn, Be, Mg, calcium, and Sr, and one element chosen from the group 2 who consists of a rare earth metallic element.

[Claim 27] Said alloy Electrode material according to claim 23 which contains at least one element chosen from the group 1 who consists of Pb, Bi, aluminum, Ga, In, Tl, Zn, Be, Mg, calcium, and Sr, and one element chosen from the group 3 who consists of a metalloid element.

[Claim 28] Said alloy is electrode material according to claim 23 which contains at least one element chosen from the group 3 who consists of a metalloid element, and one element chosen from the group 2 who consists of a rare earth metallic element.

[Claim 29] Said alloy Electrode material according to claim 23 which contains at least one element chosen from the group 1 who consists of Pb, Bi, aluminum, Ga, In, Tl, Zn, Be, Mg, calcium, and Sr, one element chosen from the group 2 who consists of a rare earth metallic element, and one element chosen from the group 3 who changes from a metalloid element to a list.

[Claim 30] Said rare earth metallic element is electrode material according to claim 23 chosen from La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, and Lu.

[Claim 31] Said metalloid element is electrode material according to claim 23 chosen from B, C, Si, P, germanium, As, Se, Sb, and Te.

[Claim 32] Said alloy is the electrode material containing one element chosen from the group who consists of Si, germanium, aluminum, Zn, calcium, La, and Mg, and one element chosen from the group who consists of Co, nickel, Fe, Cr,

and Cu according to claim 1.

[Claim 33] Said alloy is the electrode material containing one element chosen from the group who consists of Si, germanium, aluminum, Zn, calcium, La, and Mg, one element chosen from the group who consists of Co, nickel, Fe, Cr, and Cu, and one element chosen from the group who consists of C, B, and P

according to claim 1.

[Claim 34] The mean particle diameter of said alloy particle is 0.5-micron or more electrode material according to claim 1 which is 20 microns or less.

[Claim 35] The mean particle diameter of said alloy particle is 0.5-micron or more electrode material according to claim 1 which is 10 microns or less.

[Claim 36] The specific surface area of said alloy particle is electrode material

according to claim 1 which is more than 1m²/g.

[Claim 37] The specific surface area of said alloy particle is electrode material

according to claim 1 which is more than 5m²/g.

[Claim 38] Electrode material according to claim 1 in which said alloy contains Li

element below 30 atom % more than 2 atom %.

[Claim 39] Said alloy is electrode material according to claim 1 which contains

one or more kinds of elements chosen from N and S 30% or less 1% or more.

[Claim 40] The electrode structure which consisted of a lithium and a charge

collector which consists of the ingredient which is not alloyed according to said

electrode material according to claim 1 to 39 and electrochemical reaction.

[Claim 41] The electrode structure according to claim 40 by which said electrode

material is formed on the charge collector.

[Claim 42] The electrode structure according to claim 40 said whose alloy

content in said electrode structure is 25 % of the weight or more.

[Claim 43] The electrode structure according to claim 40 whose content of said

alloy in said particle is 30 % of the weight or more.

[Claim 44] The electrode structure according to claim 40 by which said electrode

structure is constituted from an electrode material layer which consists of said

electrode material and binder, and a charge collector.

[Claim 45] The electrode structure according to claim 40 by which said electrode structure is constituted from said electrode material, an electric conduction nominal member, an electrode material layer that consists of a binder, and a charge collector.

[Claim 46] The electrode structure according to claim 44 or 45 to which said binder changes from water-soluble organic polymeric materials.

[Claim 47] The rechargeable battery which possessed the negative electrode, electrolyte, and positive electrode using said electrode structure according to claim 40 to 46, and used oxidation reaction of a lithium, and the reduction reaction of a lithium ion.

[Claim 48] Said positive electrode is a rechargeable battery according to claim 47 which consists of the matter of the lithium element content which the lithium ion by the charge-and-discharge reaction intercalates or deintercalates.

[Claim 49] Said positive electrode is a rechargeable battery according to claim 48 constituted with the positive-active-material ingredient which has the intercalation function and deintercalation function of a lithium ion by the charge-and-discharge reaction, and has an amorphous phase.

[Claim 50] Said positive-active-material ingredient is a rechargeable battery according to claim 49 which is an ingredient containing an amorphous substance

metallic oxide.

[Claim 51] The manufacture approach of the electrode structure characterized by having the process which allots said electrode material according to claim 1 to 39 on a charge collector in the manufacture approach of the electrode structure for lithium secondary batteries.

[Claim 52] The manufacture approach of the electrode structure according to claim 51 which has the process which allots said electrode material on said charge collector using press-forming processing.

[Claim 53] The manufacture approach of the electrode structure according to claim 51 which has the process which arranges this paste on said charge collector after mixing a solvent a binder and if needed to said electrode material and preparing a paste.

[Claim 54] The manufacture approach of the electrode structure according to claim 53 that said binder consists of water-soluble organic polymeric materials.

[Claim 55] The manufacture approach of the rechargeable battery characterized by having the process which carries out opposite arrangement of this electrode structure and said positive electrode through said electrolyte using the electrode structure which allotted electrode material according to claim 1 to 39 on the charge collector as said negative electrode in the manufacture approach of a

rechargeable battery of providing a negative electrode, an electrolyte, and a positive electrode and using oxidation reaction of a lithium, and the reduction reaction of a lithium ion.

[Claim 56] The manufacture approach of a rechargeable battery according to claim 55 of having the process which allots said electrode material on said charge collector by the press-forming method.

[Claim 57] The manufacture approach of a rechargeable battery according to claim 55 of having the process which arranges this paste on said charge collector after mixing a solvent a binder and if needed to said electrode material and preparing a paste.

[Claim 58] The manufacture approach of a rechargeable battery according to claim 57 that said binder consists of water-soluble organic polymeric materials.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]
[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the lithium secondary batteries

using oxidation reaction of the negative-electrode electrode material for rechargeable batteries, the electrode structure, and a lithium, and the reduction reaction of a lithium ion, and these manufacture approaches. This invention relates to the long negative-electrode electrode material for rechargeable batteries, the electrode structures which used it and rechargeable batteries, and those manufacture approaches of a cycle life by high capacity more at a detail.

[0002]

[Description of the Prior Art] Since CO₂ capacity contained in atmospheric air is increasing recently, possibility that warming of the earth will arise according to the room temperature effectiveness is pointed out. Although the heat energy which a thermal power station burns a fossil fuel etc. and is obtained is transformed into electrical energy, in order to discharge CO₂ gas so much by combustion, it is becoming difficult to build a new thermal power station. Therefore, it stores in the rechargeable battery which installed power in ordinary homes as a deployment of the power made with generators, such as a thermal power station, in the night which is dump power, and a load is equalized at day ranges with much power consumption using this. The so-called load leveling is being proposed.

[0003] Moreover, for the electric vehicle application which has the description of

not discharging the matter in connection with the air pollution containing COx, NOx, a hydrocarbon, etc., development of the rechargeable battery of a high energy consistency is expected. Furthermore, for the power-source application of portable devices, such as a book mold personal computer, a word processor, a video camera, and a cellular phone, development of a small, lightweight, and highly efficient rechargeable battery is pressing need.

[0004] Development of the so-called "lithium ion battery" of the rocking chair mold which used for the negative-electrode matter the carbon ingredient represented by the graphite which can intercalate in the positive-electrode matter the lithium intercalation compound which is a reaction at the time of charge and deintercalates a lithium ion from between layers as such a small, lightweight, and highly efficient rechargeable battery between the layers of the six membered ring reticulated flat surface formed by the carbon atom in a lithium ion progresses, and a part is being put in practical use.

[0005] However, in this "lithium ion battery", since the negative electrode which consists of carbon ingredients can intercalate only a maximum of 1/per carbon atom only of lithium atoms of 6 theoretically, the rechargeable battery of the high energy consistency which is equal to the lithium primary cell when using a metal lithium for the negative-electrode matter is unrealizable. When it is going to

intercalate the amount of lithium more than the amount of theory in the negative electrode which consists of carbon of a "lithium ion battery" at the time of charge, or when it charges on condition that high current density, a lithium metal grows up to be a carbon negative-electrode front face in the shape of a dendrite (tree), and cycle life sufficient in the "lithium ion battery" which may result in the internal short circuit between a negative electrode and a positive electrode in the repeat of a charge-and-discharge cycle eventually, and exceeds the geometric capacity of a graphite negative electrode is not acquired.

[0006] On the other hand, although the lithium secondary battery of the high capacity which uses a metal lithium for a negative electrode attracts attention as a rechargeable battery in which a high energy consistency is shown, it has not resulted in utilization. The reason is because the cycle life of charge and discharge is very short. It thinks, if it is in there being a part which a metal lithium reacts with impurities, such as moisture in the electrolytic solution, and an organic solvent as a main cause with the very short cycle life of charge and discharge, a metal lithium foil front face is not flat in forming the insulator layer, and electric field concentrate, and a lithium metal growing up to are the shape of a dendrite by the repeat of charge and discharge owing to this, causing the interior short circuit between a negative electrode and a positive electrode, and

resulting in a life.

[0007] Moreover, since the energy which a cell has is consumed in the short circuit section for a short time when the dendrite of an above-mentioned lithium grows and a negative electrode and a positive electrode change into a short circuit condition, a cell generates heat, or the solvent of the electrolytic solution decomposes with heat, and generates gas, and the internal pressure in a cell may carry out high relaxation. Anyway, the breakage and life lowering of a cell by the short circuit become caused [tend] by growth of a dendrite.

[0008] In order to suppress reaction progress with a metal lithium, and the moisture in the electrolytic solution and organic solvent which are the trouble of the rechargeable battery using an above-mentioned metal lithium negative electrode, the approach using the lithium alloy which becomes a negative electrode from a lithium, aluminum, etc. is proposed. However, since the lithium alloy is hard and it cannot wind in the shape of a spiral in this case, the actual condition is having not resulted [from the reasons of that production of a spiral cylindrical shape cell cannot be performed, that a cycle life is not fully prolonged, the energy density which is equal to the cell which used the metal lithium for the negative electrode fully not being obtained] in wide range utilization.

[0009] In addition, the aforementioned aluminum, cadmium, an indium, tin,

antimony, lead, a bismuth, etc. are mentioned as a metal which forms a lithium and an alloy at the time of charge, and the alloy which consists of these metals and these metals, and the rechargeable battery which used the alloy of these metals and a lithium for the negative electrode are indicated by JP,8-64239,A, JP,3-62464,A, JP,2-12768,A, JP,62-113366,A, JP,62-15761,A, JP,62-93866,A, and JP,54-78434,A.

[0010] However, when it uses as a negative electrode of a rechargeable battery (rechargeable battery which used the lithium as the active material) as plate-like part material which does not specify the configuration of a negative electrode in the rechargeable battery of a publication in these disclosure official report, and includes the shape of a foil which is a general configuration about the above-mentioned alloy ingredient, the surface area of the part which contributes to the cell reaction in an electrode material layer is small, and the charge and discharge in a high current are difficult.

[0011] Furthermore, in the rechargeable battery using the above-mentioned alloy ingredient as a negative electrode, contraction takes place at the time of the cubical expansion by alloying with the lithium at the time of charge, and bleedoff, this volume change is large and a crack enters [an electrode] in response to distortion. And since there is a problem of pulverization happening,

and the impedance of an electrode rising and causing lowering of a cell cycle life when a charge-and-discharge cycle is repeated, the actual condition is having not resulted in utilization.

[0012] On the other hand, it is 8TH. INTERNATIONAL MEETING ON LITHIUM EXTENDED of BATTERIES ABSTRACTS In WED-2 (P69-72) By making tin or an alloy deposit on a copper wire with a diameter of 0.07mm electrochemically A layer with a fine (200-400nm) grain size can be formed, and it is reported by the cell which made the counter electrode the electrode which made thickness of a deposit thin (about 3 micrometers), and the lithium that a charge-and-discharge cycle life improves.

[0013] the above-mentioned reference -- the current density of 0.25 mA/cm² -- up to 1.7 Li/Sn (it alloys with 1.7 Li(s) per tin 1 atom) -- charging -- 0.9VvsLi/Li⁺ In the assessment which repeated discharge up to -- As opposed to the electrode whose grain size (particle size) which was made to deposit a tin alloy similarly on the charge collector with a diameter of 1.0mm of copper wire, and was obtained is 2000-4000nm It is reported that the electrode of an Sn0.91Ag0.09 alloy electrode [about 4 times and] of a 200-400nm tin particle improves, and the life of an Sn0.72Sb0.28 alloy electrode [about 9 times and] improves about 11 times.

[0014] However, the electrode which the above-mentioned reference used the lithium for the counter electrode, and was not evaluated, and the result in a actual cell gestalt is not reported, and consists of a particle of the above sizes is made to deposit on the charge collector with a diameter of 0.07mm of copper wire, is produced, and is not the thing of a practical electrode configuration. Moreover, although the layer whose field granulation child size (particle size) who made the tin alloy deposit by the approach that it is the same on the field of a large area called the diameter of 1.0mm is 2000-4000nm is formed as mentioned above, the life as a cell is falling remarkably.

[0015] In the cell which used various lithium alloys, by JP,5-234585,A, the metal powder which cannot generate a lithium and an intermetallic compound easily on a lithium front face is made to adhere to a negative electrode uniformly, the deposit of a dendrite is controlled, and the cell which raised charging efficiency and raised the cycle life is indicated at JP,5-190171,A, JP,5-47381,A, JP,63-114057,A, and JP,63-13264,A. However, it cannot become the decisive approach all develop the life of a negative electrode by leaps and bounds.

[0016] Although the lithium secondary battery which was excellent in the charge-and-discharge property which used for the negative electrode the lithium alloy which alloyed electrochemically the amorphous alloy which made the

tabular aluminium alloy the main examples, and the lithium is indicated in JP,63-13267,A, high capacity is maintained and the cell of the cycle life of a practical use field cannot be realized.

[0017] Moreover, although the rechargeable battery which used the low crystal or the amorphous intermetallic compound of an element of aluminum, germanium, Pb, Si, Sn, and Zn for the negative electrode and which was excellent in the cycle property with high capacity is indicated in JP,10-223221,A, low crystallization or amorphous-izing of an intermetallic compound is difficult, and it is high capacity, and the cell of a long cycle life cannot be realized.

[0018] Thus, in the lithium secondary battery (the rechargeable battery which used oxidation reaction of the lithium by charge and discharge and the reduction reaction of a lithium ion after that will be called a lithium secondary battery including the "lithium ion battery" which uses a carbon ingredient for a negative electrode), buildup of an energy density and the reinforcement of a cycle life have been a big technical problem.

[0019]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention is made in view of the above-mentioned situation, and aims to let the useful negative-electrode electrode material for rechargeable batteries and the useful electrode structure,

and a cycle life offer the long rechargeable batteries of a high energy consistency, and these manufacture approaches to the rechargeable battery which used oxidation reaction of a lithium, and the reduction reaction of a lithium ion especially.

[0020]

[Means for Solving the Problem] The negative-electrode electrode material for lithium secondary batteries of this invention is characterized by containing the particle which used the amorphous Sn-A-X alloy of a non-stoichiometric ratio presentation as the principal component. among the above-mentioned formula, a kind was shown at least and A was chosen from the group of transition metals to which X changes from O, F, N, Mg, Ba, Sr, calcium, La, Ce, Si, germanium, C, P, B, Bi, Sb, aluminum, In, S, Se, Te, and Zn -- a kind is shown at least. However, X does not need to contain. Moreover, in the atomic number of each atom of the above-mentioned formula, it has the relation of $Sn/(Sn+A+X) = 20 - 80$ atom %.

[0021] "The alloy of a non-stoichiometric ratio presentation" of the above-mentioned publication is an alloy which two or more sorts of metallic elements have not combined by the easy integer ratio. The intermetallic compound with which two or more sorts of metallic elements have combined this "alloy of a non-stoichiometric ratio presentation" by the easy integer ratio is

different, the elementary composition of the intermetallic compound (the crystal structure which has regular atomic arrangement and is completely different from a configuration metal is taken) which is more specifically well-known already, i.e., the presentation as which two or more sorts of metallic elements are expressed in the structure expression combined by the easy integer ratio, (stoichiometric composition) -- since -- the presentation shifted is called "non-stoichiometric composition" by this invention.

[0022] The electrode structure of this invention is characterized by consisting of a lithium and a charge collector which consists of the ingredient which is not alloyed according to said negative-electrode electrode material for lithium secondary batteries and electrochemical reaction.

[0023] The rechargeable battery of this invention is characterized by consisting of positive electrodes which are the negative electrode of said electrode structure, an electrolyte, and the intercalation matter of a lithium ion.

[0024] The manufacture approach of the electrode structure of this invention is characterized by having the process which allots said negative-electrode electrode material for rechargeable batteries on a charge collector in the manufacture approach of the electrode structure for lithium secondary batteries.

[0025] The manufacture approach of the rechargeable battery of this invention is

the manufacture approach of a rechargeable battery of providing a negative electrode, an electrolyte, and a positive electrode and using oxidation reaction of a lithium, and the reduction reaction of a lithium ion, and is characterized by having the process which carries out opposite arrangement of this electrode structure and said positive electrode through said electrolyte using the electrode structure which allotted said negative-electrode electrode material for rechargeable batteries on the charge collector as said negative electrode.

[0026] Hereafter, this invention is explained concretely. As for the negative-electrode electrode material for rechargeable batteries of this invention (it is hereafter written as electrode material.), it is desirable to consist of an ingredient containing the particle which used the amorphous Sn-A-X alloy of a non-stoichiometric ratio presentation as the principal component.

[0027] in the amorphous Sn-A-X alloy, a kind was shown at least and A was chosen from the group of transition metals to which X changes from O, F, N, Mg, Ba, Sr, calcium, La, Ce, Si, germanium, C, P, B, Bi, Sb, aluminum, In, S, Se, Te, and Zn -- a kind is shown at least. However, even if X contains, it is not necessary to contain it. Moreover, in the atomic number of each atom of the above-mentioned formula, it is desirable that the rate of the number of tin atoms to the number of the atoms of all the elements in an alloy (sum total of a tin atom,

A atom, and X atom) has the relation of $\text{Sn}/(\text{Sn}+\text{A}+\text{X}) = 20 - 80$ atom %.

[0028] As for said amorphous alloy, it is desirable for 0.2 degrees or more of 0.5 degrees or more of full width at half maximum which appears in the range of X diffraction $2\text{theta}=25$ degree-50 degree of CuK alpha rays to be 1.0 degrees or more still more preferably preferably.

[0029] Moreover, as for said amorphous alloy, it is desirable for 0.5 degrees or more of full width at half maximum which appears in the range of X diffraction $2\text{theta}=40$ degree-50 degree of CuK alpha rays to be 1.0 degrees or more preferably.

[0030] It is desirable for 500A or less of 200A or less of magnitude of the microcrystal calculated from X-ray diffraction analysis of said alloy particle to be 100A or less still more preferably preferably. It is desirable that the mean particle diameter of said particle is 0.5-20 micrometers, and it is more desirable that it is 0.5-10 micrometers.

[0031] It is desirable that the content of said alloy in said particle is 30 % of the weight or more. Furthermore, in electrode material, a water soluble polymer ingredient shall be contained as a binder. It is desirable that the content of said binder is 1 - 10 % of the weight.

[0032] It is desirable that the content of said particle in electrode material is 80 -

100 % of the weight.

[0033] As for said transition-metals element, it is desirable to be chosen from Cr,

Mn, Fe, Co, nickel, Cu, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Ir, Pt, Au, Ti, V, Y, Sc, Zr, Nb, Hf,

Ta, and W.

[0034] Said alloy particle may be made to contain an oxygen element, a fluorine

element or an oxygen element, and a fluorine element as a little element. It is

desirable for the content of the oxygen element contained in said alloy particle to

be with a weight of 0.1 or more 3 or less % of the weight 5 or less % of the

weight 0.05 % of the weight or more preferably.

[0035] Furthermore, it is desirable for the content of the fluorine element

contained in said alloy particle to be 3 or less % of the weight preferably 5 or

less % of the weight. Moreover, it is desirable that the content of the oxygen

contained in said particle is 0.05 - 5 % of the weight. Moreover, it is desirable

that the content of the fluorine atom contained in said particle is 5 or less % of

the weight.

[0036] As for said alloy, it is desirable that it is an alloy containing carbon. Said

alloy shall contain at least one element chosen from three groups who consist of

the group 1 who consists of Pb, Bi, aluminum, Ga, In, Tl, Zn, Be, Mg, calcium,

and Sr, the group 2 who consists of a rare earth metallic element, and the group

3 who changes from a metalloid element to a list.

[0037] As for said metalloid element, what is chosen from B, C, Si, P, germanium, As, Se, Sb, and Te is desirable.

[0038] As for said rare earth metallic element, what is chosen from La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, and Lu is desirable.

[0039] Said alloy shall contain two elements chosen from three groups who consist of the group 1 who consists of Pb, Bi, aluminum, Ga, In, Tl, Zn, Be, Mg, calcium, and Sr, the group 2 who consists of a rare earth metallic element, and the group 3 who changes from a metalloid element to a list.

[0040] Said alloy shall contain at least one element chosen from the group 1 who consists of Pb, Bi, aluminum, Ga, In, Tl, Zn, Be, Mg, calcium, and Sr, and one element chosen from the group 2 who consists of a rare earth metallic element.

[0041] Said alloy shall contain at least one element chosen from the group 1 who consists of Pb, Bi, aluminum, Ga, In, Tl, Zn, Be, Mg, calcium, and Sr, and one element chosen from the group 3 who consists of a metalloid element.

[0042] Said alloy shall contain at least one element chosen from the group 3 who consists of a metalloid element, and one element chosen from the group 2 who consists of a rare earth metallic element.

[0043] Said alloy shall contain at least three elements chosen from three groups

who consist of the group 1 who consists of Pb, Bi, aluminum, Ga, In, Tl, Zn, Be, Mg, calcium, and Sr, the group 2 who consists of a rare earth metallic element, and the group 3 who changes from a metalloid element to a list.

[0044] Said alloy shall contain at least one element chosen from the group 1 who consists of Pb, Bi, aluminum, Ga, In, Tl, Zn, Be, Mg, calcium, and Sr, one element chosen from the group 2 who consists of a rare earth metallic element, and one element chosen from the group 3 who changes from a metalloid element to a list.

[0045] Said alloy shall contain one element chosen from the group who consists of Si, germanium, aluminum, Zn, calcium, La, and Mg, and one element chosen from the group who consists of Co, nickel, Fe, Cr, and Cu.

[0046] Said alloy shall contain one element chosen from the group who consists of Si, germanium, aluminum, Zn, calcium, La, and Mg, one element chosen from the group who consists of Co, nickel, Fe, Cr, and Cu, and one element chosen from the group who consists of C, B, and P.

[0047] As for the mean particle diameter of said alloy particle, it is desirable for 20 microns or less to 0.5-micron or more be 1 microns or more 10 microns or less preferably. As for the specific surface area of said alloy particle, it is preferably desirable that it is more than 5m²/g more than 1m²/g. It is desirable

that said alloy contains Li element below 30 atom % more than 2 atom %. Said alloy shall contain one or more kinds of elements chosen from N and S 30% or less 1% or more.

[0048] Next, the electrode structure of this invention is constituted from a lithium and the charge collector which consists of the ingredient which is not alloyed by said electrode material and electrochemical reaction.

[0049] It is desirable that said electrode material is formed on a charge collector. It is desirable that said alloy content in said electrode structure is 25 % of the weight or more. It is desirable that the content of said alloy in said particle is 30 % of the weight or more. It is desirable that said electrode material contains water-soluble organic polymeric materials as a binder of said particle.

[0050] Next, the rechargeable battery of this invention is a rechargeable battery which possessed the negative electrode which used the above-mentioned electrode structure, the electrolyte, and the positive electrode, and used oxidation reaction of a lithium, and the reduction reaction of a lithium ion.

[0051] As for said positive electrode, it is desirable to be constituted by the positive-active-material ingredient which has the intercalation function of the lithium ion by the charge-and-discharge reaction and the deintercalation function of a lithium ion, and has an amorphous phase. As for said

positive-active-material ingredient, it is desirable that it is an ingredient containing an amorphous substance metallic oxide.

[0052] Next, the manufacture approach of the electrode structure of this invention is characterized by having the process which allots the above-mentioned electrode material on a charge collector.

[0053] It is desirable to have the process which forms said electrode material on said charge collector by the press-forming method. After mixing a binder to said electrode material, adding a solvent if needed and preparing a paste, it is desirable to have the process which arranges this paste on said charge collector.

[0054] Next, the manufacture approach of the rechargeable battery of this invention is the manufacture approach of a rechargeable battery of providing a negative electrode, an electrolyte, and a positive electrode and using oxidation reaction of a lithium, and the reduction reaction of a lithium ion, and is characterized by having the process which carries out opposite arrangement of this electrode structure and said positive electrode through said electrolyte using the electrode structure which allotted the above-mentioned electrode material on the charge collector as said negative electrode.

[0055] It is desirable to have the process which forms said electrode material on said charge collector by the press-forming method. After fabricating said

electrode material in the shape of a paste, it is desirable to have the process which arranges this paste on said charge collector.

[0056]

[Embodiment of the Invention] In the rechargeable battery which used oxidation reaction of a lithium, and the reduction reaction of a lithium ion by electrochemical reaction, this invention persons are using the electrode structure using the electrode material containing the particle (it being hereafter described as a "amorphous alloy particle") which used the amorphous Sn-A-X alloy of a lithium and the non-stoichiometric ratio presentation to alloy as the principal component by the electrochemical reaction at the time of charge at least for a negative electrode, and found out that a long lasting lithium secondary battery could be offered by high capacity.

[0057] The [electrode structure] Drawing 1 is the conceptual diagram showing typically the cross section of the electrode structure 102 using the electrode material containing a lithium and the amorphous alloy particle of the non-stoichiometric ratio presentation to alloy according to the electrochemical reaction of this invention. Drawing 1 (a) shows the electrode structure 102 by which the electrode material layer 101 containing the above-mentioned lithium and the amorphous alloy particle to alloy was formed on the charge collector 100.

Drawing 1 (b) shows that the electrode structure 102 in which the electrode material layer 101 containing an amorphous alloy particle was formed consists of the lithium, an amorphous alloy particle 103 of the non-stoichiometric ratio presentation to alloy, an electric conduction nominal member 104, and a binder 105 according to powder-like electrochemical reaction. In addition, in this drawing, although the electrode material layer 101 is formed only in one side of a charge collector 100, depending on the gestalt of a cell, it can prepare in both sides of a charge collector 100.

[0058] By being formed from the amorphous alloy particle of the non-stoichiometric ratio presentation in which a negative electrode forms an alloy with a lithium by electrochemical reaction, a skimmer (space) is made between particles, and since the space which can permit expansion of the amorphous alloy particle at the time of charge is secured, destruction of an electrode is controlled. Furthermore, cubical expansion can be reduced at the time of alloying with a lithium because this amorphous alloy particle has an amorphous phase. Therefore, when it uses for the negative electrode of a lithium secondary battery, there is little expansion contraction of the electrode material layer of the negative electrode in charge and discharge, and it enables degradation to attain few rechargeable batteries also by the repeat which is a

charge-and-discharge cycle. When the negative electrode consists of the tabular metal which forms an alloy with a lithium by electrochemical reaction temporarily, expansion of the negative electrode at the time of charge is large, and by repetition of charge and discharge, a crack occurs, destruction of a negative electrode takes place, and it cannot attain a long lasting rechargeable battery.

[0059] Below, an example of the production approach of the electrode structure

102 is explained.

[0060] (1) In the electrode structure 102 of drawing 1 (a), the electrode material layer 101 containing a lithium and the amorphous alloy particle to alloy can be formed on the direct charge collector 100 by technique of having an amorphous phase, such as press forming of an amorphous alloy particle.

[0061] (2) In the electrode structure 102 of drawing 1 (b), mix the amorphous alloy particle 103 to alloy, the electric conduction nominal member 104, and a binder 105 with a lithium, add a solvent, adjust viscosity, and prepare a paste. Subsequently, a paste is applied on a charge collector 100, it dries and the electrode structure 102 is formed. Thickness is adjusted by a roll press etc. if needed.

[0062] [Charge collector 100] Or a charge collector 100 supplies efficiently the current consumed by the electrode reaction at the time of charge, it is bearing

the duty which collects the current generated at the time of discharge. When applying especially the electrode structure 100 to the negative electrode of a rechargeable battery, construction material with it is desirable. [high and electrical conductivity and] [inactive to a cell reaction as an ingredient which forms a charge collector 100] As desirable construction material, it is a lithium and the ingredient which is not alloyed in electrochemical reaction, and what consists of one or more kinds of metallic materials chosen from copper, nickel, iron, a stainless steel, and titanium is mentioned. Moreover, as a configuration of a charge collector, although it is tabular, with tabular [this / "tabular"], about thickness, it is not specified on the range of practical use, but the gestalt called the thickness of about 100 micrometers or so-called "foil" not more than it is also included. Moreover, the member and punching metal which are tabular, for example, make the shape of the shape of a mesh and sponge and fibrous, an expanded metal, etc. are also employable.

[0063] [Electrode material layer] Even if an electrode material layer is a layer which consists of electrode material containing the amorphous alloy particle of the non-stoichiometric ratio presentation which forms an alloy with a lithium by electrochemical reaction and it is the layer which consisted of only said amorphous alloy particles, an amorphous alloy particle, an electric conduction

nominal member, the macromolecule material as a binder, etc. may be the compound-ized layers. By adopting said amorphous alloy particle as the charge of a principal member of an electrode material layer, when it is used for the negative electrode of a lithium secondary battery, the crack generated by the expansion at the time of charge of an electrode material layer and repetition of charge and discharge is controlled.

[0064] Said compound-ized layer applies [it adds an electric conduction nominal member and a binder to an amorphous alloy particle suitably, is mixed, and] and carries out pressing, and is formed. In order to enable it to apply easily, it is also desirable to add a solvent into the above-mentioned mixture and to make it the shape of a paste. As the above-mentioned method of application, the coating-machine method of application and screen printing are applicable, for example. Moreover, it is also possible to carry out pressing only of the above-mentioned principal member and the electric conduction nominal member on a charge collector, without mixing a binder or a binder with the above-mentioned principal member and an electric conduction nominal member, without adding a solvent, and to form an electrode material layer.

[0065] The alloy of the non-stoichiometric ratio presentation in this invention shows the alloy which two or more sorts of metallic elements have not combined

by the easy integer ratio. Although what takes the crystal structure which two or more sorts of metallic elements have association and regular atomic arrangement by the easy integer ratio, and is incidentally completely different from a configuration metal is known as an intermetallic compound, the alloy of a non-stoichiometric ratio presentation of this invention differs from this intermetallic compound. For example, although it is generally widely known for the Sn-Co alloy that the presentation of Sn_2Co_3 and SnCo to which the atomic ratio of Sn and Co is expressed with an easy integer ratio, and Sn_2Co is an intermetallic compound, the presentation ratio of the Sn-Co alloy of the non-stoichiometric composition of this invention has shifted from the presentation ratio of these intermetallic compounds, as shown in the below-mentioned example.

[0066] preparation of an amorphous alloy particle -- as a raw material -- two or more kinds of elements -- desirable -- three or more kinds of elements -- an amorphous alloy is more preferably prepared using four or more kinds of elements. It is desirable to choose the element with which atomic proportions with the main element differ about 10% or more as elements other than the tin of the main element by the above-mentioned element. For example, as an element of the atomic radius of 1.1 times or more of the atomic radius of tin, Ce, Sr, Ba,

calcium, Pb, Bi, La, etc. are mentioned, and Ru, germanium, Zn, Cu, nickel, Co, Fe, Mn, Cr, V, S, P, Si, Be, B, C, N, etc. are mentioned as an element of a 0.9 or less-time atomic radius. Moreover, elements other than the main element may be mixed from the ingredient which forms the preparation equipment of an alloy.

[0067] As the preparation approach of an amorphous alloy particle, the approach various grinders (mill) perform simultaneously mixing of a direct raw material, alloying, and amorphous-ization is mentioned. Moreover, after mixing a raw material, the alloy made amorphous by approaches, such as the single roll or congruence chill roll method which is made to carry out melting and quenches an alloy molten metal, the gas atomizing method, the water atomizing method, the disk type atomizing method, and a centrifugal quenching method, is prepared, and the approach of impalpable-powder-izing with various grinders (mill), and promoting amorphous-ization further is also mentioned. Pulverization can raise specific surface area.

[0068] As the above-mentioned grinder (mill), the high thing of the grindability force is good, and a roller mill, a high-speed tumbling mill, a container actuation medium mill (ball mill), a medium agitation mill, a jet mill, etc. can be used as an example. For example, it is desirable to use for alloying and amorphous-ization container actuation medium mills which can be alloyed, such as a planet ball mill

and a vibration ball mill, in the process which repeats the cold pressure welding of the various powder which used the collision of a ball in the example of this invention, and crushing.

[0069] As a processing ambient atmosphere of the above-mentioned mechanical grinding mixing, the inert gas ambient atmosphere represented by argon gas and nitrogen gas is desirable. In order to suppress adhesion of a product to the above-mentioned grinding mixing equipment, alcohols can also be added at the time of processing. As an amount of the alcohol to add, 10 or less % of the weight more than per % of the weight is desirable, and 5 or less % of the weight more than per % of the weight is more desirable.

[0070] In preparation of an alloy particle which has an amorphous phase by machine grinding mixing which is the example of representation of the above-mentioned mechanical grinding mixing equipment, and which used the ball mill, optimization of the construction material of a pot (container) and a ball, the magnitude (diameter) of a ball and quantity, the amount of a raw material, the grinding rate of mixing, etc. is important. what has a hard thing (high degree of hardness), high density, and thermal conductivity high as construction material of a pot and a ball -- it comes out, and a certain thing is required and a stainless steel etc. is mentioned as a suitable thing. The small thing of the

magnitude of a ball is desirable in the range where handling is easy. About the effect which various kinds of above-mentioned parameters have, energy required for alloying of the momentum of a ball is given, and heat conduction and the heat dissipation rate of a ball and a pot (container) wall are considered to give a cooling rate required for amorphous-izing.

[0071] Sn which is the component of said amorphous Sn-A-X alloy as a raw material of the alloy particle which has an amorphous phase. The transition metals of A, O, F, N, Mg, Ba, Sr, calcium, La, Ce, Si, germanium, C, P, B, Bi, Sb, aluminum, In of X. The element of each simple substance of S, Se, Te, and Zn may be used as a raw material, and the raw material which contains said groups' 1, 2, and 3 element further may be used. As a configuration of a raw material, a powder configuration is desirable.

[0072] As a binder, polymeric materials are desirable, and although nonaqueous solubility organic polymeric materials are also usable as polymeric materials, water-soluble organic polymeric materials are more desirable.

[0073] As an example of the above-mentioned nonaqueous solubility organic polymeric materials, polyvinyl fluoride, a PORIBIRINIDEN full ora -- the id, an ethylene tetrafluoride polymer, and 3 fluoride ethylene polymer -- 2 fluoride ethylene polymer, an ethylene-ethylene tetrafluoride copolymerization polymer,

Fluorine content polymers, such as an ethylene tetrafluoride-6 fluoride [propylene] copolymerization polymer, an ethylene tetrafluoride-perfluoroalkyl vinyl ether copolymerization polymer, and 3 fluoride-salt-ized ethylene polymer, Polyolefines, such as polyethylene and polypropylene, an ethylene-propylene-diene terpolymer, silicon resin, a polyvinyl chloride, or a polyvinyl butyral is mentioned.

[0074] Especially, as an example of the water soluble polymer ingredient of the desirable binder of this invention, polyvinyl alcohol, a carboxymethyl cellulose, methyl cellulose, ethyl cellulose, an isopropyl cellulose, a hydroxymethyl cellulose, hydroxyethyl cellulose, the hydroxypropyl methylcellulose, cyanoethyl cellulose, ethyl hydroxyethyl cellulose, starch, a dextran, a pullulan, the polysarcosine, a polyoxyethylene, Pori N-vinyl pyrrolidone, gum arabic, tragacanth gum, or polyvinyl acetate is mentioned.

[0075] In order to hold many amounts of active materials by the time of charge, as for the rate of occupying the electrode material layer of the above-mentioned binder, it is desirable to consider as 1 - 20% of the weight of the range, and it is more desirable to consider as 2 - 10% of the weight of the range.

[0076] As an electric conduction nominal member, carbon material, such as amorphous carbon, such as acetylene black and KETCHIEN black, and graphite

structure carbon, nickel, copper, silver, titanium, platinum, aluminum, cobalt, iron, chromium, etc. are used. As the electric conduction nominal member concerned, a carbon material metallurgy group ingredient is preferably blended and used in 0 - 30% of the weight of the range of an electrode material layer, for example. Preferably as a configuration of the above-mentioned electric conduction nominal member, the shape of the shape of the shape of a globular shape and a flake and a filament, fibrous, the letter of a spike, and a needle etc. is mentioned, more preferably, by adopting two or more kinds of different configurations chosen from these configurations, the packing consistency at the time of the electrode material stratification can be raised, and the impedance of the electrode structure can be reduced.

[0077] [Proper consistency of an active material layer] the amorphous alloy particle of this invention Since cubical expansion occurs compared with carbon materials, such as the conventional graphite, at the time of charge, the consistency of the active material layer (electrode material layer) which mainly used the amorphous alloy particle and was produced on the charge collector Since peeling with a charge collector will be caused by the cubical expansion at the time of charge, the contact resistance between too low grain children will increase and current collection ability will fall if too high, it is preferably good the

range of 2.0 - 3.5 g/cm³ and that it is the range of 2.3 - 3.0 g/cm³ more preferably.

[0078] [Amorphous metal] Although short-distance-order nature has the amorphous alloy particle which forms an alloy with a lithium by electrochemical reaction, long-distance-order nature is containing the amorphous phase which is not, and since it is not accompanied by change of the big crystal structure at the time of alloying with a lithium, cubical expansion is small. Therefore, when it uses for the negative electrode of a lithium secondary battery, there is little expansion contraction of the electrode material layer of the negative electrode in charge and discharge, and it enables degradation to attain few rechargeable batteries that neither the crack of a negative electrode nor destruction can break out easily also due to the repeat which is a charge-and-discharge cycle.

[0079] It can check whether an amorphous alloy particle contains an amorphous phase or it is amorphous by the following analytical method.

[0080] With the X diffraction chart which took the peak intensity to the angle of diffraction by X-ray diffraction analysis by the source of CuK alpha rays, if the half peak width of a peak will spread and it will originally turn into a broadcloth peak to that of the Sharp ****, if the peak of a crystalline substance contains an amorphous phase, and it becomes amorphous thoroughly, an X diffraction peak

will no longer be accepted at all. moreover, the thing by which a peak with other atoms sharp at the point of a specific distance seen into a crystal with the fixed interatomic distance in the radial distribution function which is a function which shows which exists appears in the point calculated from the result of X-ray diffraction analysis that which was far apart from a certain atom -- differing -- an amorphous substance -- if -- the consistency in the long distance which separated although the consistency in the short distance near atomic magnitude was large becomes small.

[0081] By the electron diffraction pattern obtained by electron diffraction analysis, if it moves from the spot pattern of a crystal amorphously, it changes to the ring pattern -> diffuse ring pattern -> halo pattern. It has an amorphous phase in case of a diffuse ring pattern, and if it is a halo pattern, it can be judged that it is amorphous.

[0082] Furthermore, in differential-scanning-calorimetry DSC (differential scanning calorimeter) analysis, the exothermic peak by crystallization is observed with heating (for example, if it is a tin alloy the range of 200 to about 600 degrees C) of a metal powder with an amorphous phase.

[0083] The alloy particle which has an amorphous phase is a particle which used the Sn-A-X alloy of a non-stoichiometric ratio presentation as the principal

component. a kind was shown at least and A was chosen from the group of transition metals to which X changes from O, F, N, Mg, Ba, Sr, calcium, La, Ce, Si, germanium, C, P, B, Bi, Sb, aluminum, In, S, Se, Te, and Zn -- a kind does not need to be shown at least, however X does not need to contain.

[0084] Moreover, the alloy particle which has an amorphous phase shall contain at least one element chosen from three groups who consist of the group 1 who consists of Pb, Bi, aluminum, Ga, In, Tl, Zn, Be, Mg, calcium, and Sr, the group 2 who consists of a rare earth metallic element, and the group 3 who changes from

a metalloid element to a list.

[0085] Moreover, the alloy particle which has an amorphous phase shall contain two elements chosen from three groups who consist of the group 1 who consists of Pb, Bi, aluminum, Ga, In, Tl, Zn, Be, Mg, calcium, and Sr, the group 2 who consists of a rare earth metallic element, and the group 3 who changes from a

metalloid element to a list.

[0086] Moreover, the alloy particle which has an amorphous phase shall contain at least one element chosen from the group 1 who consists of Pb, Bi, aluminum, Ga, In, Tl, Zn, Be, Mg, calcium, and Sr, and one element chosen from the group 2 who consists of a rare earth metallic element.

[0087] Moreover, the alloy particle which has an amorphous phase shall contain

at least one element chosen from the group 1 who consists of Pb, Bi, aluminum, Ga, In, Tl, Zn, Be, Mg, calcium, and Sr, and one element chosen from the group 3 who consists of a metalloid element.

[0088] Moreover, the alloy particle which has an amorphous phase shall contain at least one element chosen from the group 3 who consists of a metalloid element, and one element chosen from the group 2 who consists of a rare earth metallic element.

[0089] Moreover, the alloy particle which has an amorphous phase shall contain the alloy which contains at least three elements chosen from three groups who consist of the group 1 who consists of Pb, Bi, aluminum, Ga, In, Tl, Zn, Be, Mg, calcium, and Sr, the group 2 who consists of a rare earth metallic element, and the group 3 who changes from a metalloid element to a list.

[0090] Moreover, the alloy particle which has an amorphous phase shall contain the alloy which contains at least one element chosen from the group 1 who consists of Pb, Bi, aluminum, Ga, In, Tl, Zn, Be, Mg, calcium, and Sr, one element chosen from the group 2 who consists of a rare earth metallic element, and one element chosen from the group 3 who changes from a metalloid element to a list.

[0091] Moreover, the alloy particle which has an amorphous phase shall contain

the alloy containing one element chosen from the group who consists of Si, germanium, aluminum, Zn, calcium, La, and Mg, and one element chosen from the group who consists of Co, nickel, Fe, Cr, and Cu.

[0092] Moreover, the alloy particle which has an amorphous phase shall contain the alloy containing one element chosen from the group who consists of Si, germanium, aluminum, Zn, calcium, La, and Mg, one element chosen from the group who consists of Co, nickel, Fe, Cr, and Cu, and one element chosen from the group who consists of C, B, and P.

[0093] Amorphous-ization becomes easy to take place by using two or more kinds of elements with which atomic sizes differ. As for the atomic size of the two above-mentioned element, differing 10% or more is desirable, and differing 12% or more is more desirable. Furthermore, using three or more elements with which atomic sizes differ goes up [a packing consistency], an amorphous state becomes stability more and amorphous-ization becomes easy to take place by not being easy and carrying out atomic diffusion still more easily.

[0094] As for said said transition-metals element, it is desirable that it is the element chosen from Cr, Mn, Fe, Co, nickel, Cu, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Ir, Pt, Au, Ti, V, Y, Sc, Zr, Nb, Hf, Ta, and W.

[0095] As for said rare earth metallic element, it is desirable that it is the element

chosen from La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, and Lu.

[0096] As for said metalloid element, it is desirable that it is the element chosen from B, C, Si, P, germanium, As, Se, Sb, and Te.

[0097] The alloy particle which has an amorphous phase shall contain content for an oxygen element, a fluorine element, and carbon.

[0098] As a more concrete alloy particle which has an amorphous phase Consist of Co, nickel, Fe, Cu, Mo, Cr, Ag, Zr, Ti, Nb(s), Y, and Mn which were chosen from the transition-metals element which is an element of A. A Sn-Co amorphous alloy, a Sn-nickel amorphous alloy, a Sn-Fe amorphous alloy, a Sn-Cu amorphous alloy, a Sn-Mo amorphous alloy, a Sn-Cr amorphous alloy, a Sn-Ag amorphous alloy, a Sn-Zr amorphous alloy, a Sn-Ti amorphous alloy, a Sn-Nb amorphous alloy, a Sn-Y amorphous alloy, A Sn-Co-nickel amorphous alloy, a Sn-Co-Cu amorphous alloy, a Sn-Co-Fe amorphous alloy, a Sn-Co-Ag amorphous alloy, a Sn-Co-Mo amorphous alloy, a Sn-Co-Nb amorphous alloy, a Sn-nickel-Cu amorphous alloy, a Sn-nickel-Fe amorphous alloy, A Sn-Cu-Fe amorphous alloy, a Sn-Co-Fe-nickel-Cr amorphous alloy, a Sn-Co-Fe-nickel-Cr-Mn amorphous alloy, a Sn-Co-Cu-Fe-nickel-Cr amorphous alloy, a Sn-Co-Cu-Fe-nickel-Cr-Mn amorphous alloy, A Sn-Zr-Fe-nickel-Cr amorphous alloy, a Sn-Zr-Cu-Fe-nickel-Cr-Mn amorphous alloy, a

Sn-Mo-Fe-nickel-Cr amorphous alloy, a Sn-Mo-Cu-Fe-nickel-Cr-Mn amorphous alloy, a Sn-Ti-Fe-nickel-Cr amorphous alloy, A Sn-Ti-Cu-Fe-nickel-Cr-Mn amorphous alloy etc. is mentioned.

[0099] Furthermore, consist of elements which added one element in C, P, B, La, Ce, Mg, aluminum, Zn, Bi, Si, germanium, and calcium which were chosen from the element of X. As a metal which has said amorphous phase A Sn-Co-C amorphous alloy, a Sn-nickel-C amorphous alloy, a Sn-Fe-C amorphous alloy, a Sn-Cu-C amorphous alloy, a Sn-Fe-nickel-Cr-C amorphous alloy, a Sn-Co-Fe-nickel-Cr-C amorphous alloy, a Sn-Cu-Fe-nickel-Cr-C amorphous alloy, A Sn-Co-Fe-nickel-Cr-Mn-C amorphous alloy, a Sn-Co-Cu-Fe-nickel-Cr-C amorphous alloy, a Sn-Co-Cu-Fe-nickel-Cr-Mn-C amorphous alloy, a Sn-Co-Mg amorphous alloy, a Sn-nickel-Mg amorphous alloy, a Sn-Fe-Mg amorphous alloy, A Sn-Cu-Mg amorphous alloy, a Sn-Co-Mg-Fe-nickel-Cr amorphous alloy, a Sn-Cu-Mg-Fe-nickel-Cr amorphous alloy, a Sn-Mg-Fe-nickel-Cr amorphous alloy, a Sn-Co-Si amorphous alloy, a Sn-nickel-Si amorphous alloy, A Sn-Fe-Si amorphous alloy, a Sn-Cu-Si amorphous alloy, a Sn-Co-Si-Fe-nickel-Cr amorphous alloy, a Sn-Cu-Si-Fe-nickel-Cr amorphous alloy, a Sn-Cu-Si-Fe-nickel-Cr amorphous alloy, a Sn-Co-germanium amorphous alloy, A Sn-nickel-germanium amorphous alloy, a Sn-Fe-germanium amorphous alloy, a

amorphous alloy, a Sn-Cu-P-Fe-nickel-Cr amorphous alloy, A Sn-P-Fe-nickel-Cr amorphous alloy, a Sn-Co-B amorphous alloy, a Sn-nickel-B amorphous alloy, a Sn-Fe-B amorphous alloy, a Sn-Cu-B amorphous alloy, a Sn-Co-B-Fe-nickel-Cr amorphous alloy, a Sn-Cu-B-Fe-nickel-Cr amorphous alloy, A Sn-B-Fe-nickel-Cr amorphous alloy etc. is mentioned.

[0100] Furthermore, the alloy particle which has an amorphous phase may consist of four or more kinds of elements, as it is in said example of an alloy.

[0101] As a ratio of the element which constitutes the alloy particle which has said amorphous phase, the following range is desirable. the ratio of Sn contained in the Sn-A-X alloy particle which has an amorphous phase -- the atomic number of each atom -- setting -- Sn / (Sn+A+X) 20 to =80 atom % -- it is more preferably desirable 30 to 75 atom % and that it is the range of 40 - 70 atom % still more preferably. furthermore, the size of the ratio (atomic %) of each element -- desirable -- the element of 1 element >X of Sn>A -- more -- desirable -- Sn> -- all -- it is desirable to have the relation of element ** of element > all X of A.

[0102] The ratio of the element of the transition-metals element A contained in the alloy particle which has an amorphous phase has the desirable range of 20 atoms % to 80 atom %, its range of 20 atoms % to 70 atom % is more desirable,

and its range of further 20 atoms % to 50 atom % is desirable.

[0103] The content of said X element contained in the alloy particle which has an amorphous phase has the desirable range of zero atom % to 50 atom %, and its range of one atom % to 40 atom % is more desirable.

[0104] A metallic-bond radius or van der Amorphous-ization becomes easy to take place because the size of the atom calculated from a Waals radius etc. uses 10% thru/or two or more kinds of elements different 12% or more. Furthermore, using three or more elements goes up [a packing consistency], an amorphous state becomes stability more and amorphous-ization becomes easy to take place by not being easy and carrying out atomic diffusion still more easily.

[0105] The clearance between the above-mentioned metallic elements is decreased, further, it is not easy and atomic diffusion can be carried out, an amorphous state becomes stability more and amorphous-ization becomes easy to take place by putting in the element with the atomic small size of O and N other than the element of C, P, and B with atomic small size still more easily.

After storing a lithium, the irreversible amount (the amount of lithiums it becomes impossible to emit) when emitting a lithium increases, and it stops being suitable as a negative-electrode ingredient, when the oxygen content turned into an amount exceeding 5 % of the weight and it uses as a negative-electrode

ingredient of a lithium secondary battery although oxygen is made to contain and amorphous-ization becomes easy by performing preparation of the amorphous alloy particle which forms said this invention under the ambient atmosphere which oxygen contained. The content of an oxygen element is with a weight of 0.1 or more 3 or less % of the weight 5 or less % of the weight 0.05 % of the weight or more preferably.

[0106] Near the charge collector of the core of the electrode structure, the concentration in the electrode material layer of metallic elements, such as Sn, aluminum, Si, and germanium, is low, and is high at the side which touches the electrolyte at the time of using it as an electrode of a rechargeable battery, and it is desirable that there is a concentration gradient. This still enables it to control peeling in the interface of the charge collector and electrode material layer resulting from expansion contraction of the electrode material layer of the negative electrode at the time of charge and discharge, when it uses for the negative electrode of a lithium secondary battery.

[0107] Furthermore, it is desirable that said alloy contains Li element below 30 atom % more than 2 atom %, and it is more desirable to contain below 10 atom % more than pentatomic %. When said alloy produces the lithium secondary battery which used said alloy for the negative electrode by containing

Li element, the amount of irreversible of the lithium at the time of charge and discharge can also be reduced. Moreover, said alloy of containing one or more kinds of elements chosen from N, S, Se, and Te 30% or less 1% or more is also desirable. By containing N, S, Se, and Te element, when it uses for the negative electrode of a lithium secondary battery, it becomes possible to control further expansion contraction of the electrode material layer of the negative electrode at the time of charge and discharge. The addition to the alloy of Above Li, N, S, Se, and Te is possible when various lithium alloys, such as Li-aluminum, a CHITSU-ized lithium, a sulfuration lithium, a selenium-ized lithium, and a tellurium-ized lithium are mixed after the time of alloy preparation, or preparation.

[0108] If the rate of an amorphous phase increases, the half peak width of a peak will spread and the peak of the sharp X diffraction chart which was a crystalline substance will serve as broadcloth more. It is desirable that the full width at half maximum which appears in the range of X diffraction 2theta=25 degree-50 degree of CuK alpha rays is 0.2 degrees or more, as for said amorphous alloy which has said amorphous phase, it is more desirable that it is 0.5 degrees or more, and a certain thing is still more desirable 1.0 degrees or more. Furthermore, it is desirable that the full width at half maximum which appears in the range of X diffraction 2theta=40 degree-50 degree of CuK alpha

rays is 0.5 degrees or more, and it is more desirable that it is 1.0 degrees or more.

[0109] In X-ray diffraction analysis by the source of CuK alpha rays of an amorphous tin alloy, if a peak is observed by angle-of-diffraction 2theta=25 degree-50 degree, the peaks main at angle-of-diffraction 2theta=28 degree-37 degree and angle-of-diffraction 2theta=42 degree-45 degree in general are observed and tin contents do not differ greatly, correlation of an angle of diffraction, the microcrystal size calculated from half peak width, and a cycle life is accepted. That is, if the tin content is comparable, the cycle life of a cell will be extended, so that microcrystal size is small. It is so good that microcrystal size without an X diffraction peak approaches zero ideally.

[0110] the case where a metal tin or tin-lithium alloy is especially used for the negative electrode of a lithium cell -- the lithium atom per [4.4 / a maximum of] tin 1 atom -- taking -- ***** -- things are known, and although the geometric capacity per unit weight is 790 Ah/kg and-izing can be theoretically carried out [high capacity] more than twice rather than 372 Ah/kg of graphite, the charge-and-discharge cycle life at the time of making it a rechargeable battery is not put in practical use short. However, high capacity can be put in practical use on such a theoretical target, and it can be made to improve further about both

other engine performance, such as a charge-and-discharge cycle life and a good discharge property, by preparing the electrode material layer which consists of an alloy particle which has the amorphous phase of the tin alloy of this invention the optimal.

[0111] [Particle size of an amorphous alloy particle] It is desirable to control the mean particle diameter of the amorphous alloy particle as a principal member within the limits of 0.5 micrometers or more 20 micrometers or less, as mentioned above. The layer which consists of a particle of such mean particle diameter can be formed good on a tabular charge collector. It is more more desirable still that it is 0.5 micrometers or more 10 micrometers or less about mean particle diameter.

[0112] [Magnitude of microcrystal] As for the magnitude of the microcrystal calculated from X-ray diffraction analysis of the microcrystal of an amorphous alloy particle, especially the alloy particle before performing charge and discharge to the electrode structure (intact condition), it is more desirable to control in the range of 100A or less to the range of 200A or less still more preferably [it is desirable, is more desirable in the range below 500A (angstrom), and]. Thus, by using the thing of detailed crystal grain, it becomes possible to be able to make smoother electrochemical reaction at the time of charge and

discharge, to suppress small distortion which can improve and produces charge capacity by receipts and payments of the lithium at the time of charge and discharge, and to develop a cycle life.

[0113] In addition, in this invention, it is decided using the formula of the next Scherrer from the full width at half maximum and the angle of diffraction of the X diffraction curve which used CuKalpha for the line source that it will be the magnitude of the microcrystal of a particle.

$Lc=0.94\lambda/(\beta\cos\theta)$ (formula of Scherrer)

Lc : -- magnitude λ : of microcrystal -- wavelength β : of an X-ray beam -- the half peak width (radian) of a peak
theta: The bragg angle of a diffraction line [0114] [Rate of an amorphous phase]

It can ask for the rate of an amorphous phase simple by using as 100% (reinforcement Ic) of crystalline substances X diffraction peak intensity obtained from what heat-treated the alloy particle which has said amorphous phase at the temperature of 600 degrees C or more under the inert gas ambient atmosphere or the hydrogen gas ambient atmosphere, and was crystallized.

[0115] When X diffraction peak intensity of the alloy particle which has said amorphous phase is set to Ia , the percentage of an amorphous phase is $x(1-Ia/Ic)100\%$. A certain thing of the amorphous rate calculated from the

above-mentioned formula in this invention is desirable 30% or more, a certain thing is more desirable 50% or more, and a certain thing is still more desirable 70% or more.

[0116] [a desirable specific surface area of an amorphous alloy particle] -- an amorphous alloy particle -- RICHUMUNI -- so that reactivity with the lithium which deposits at the time of charge may be raised and it may be made to react to homogeneity when using as a negative-electrode ingredient of degree cell An amorphous alloy particle is easy handling, particle diameter is fine to extent which is easy to form an electrode material layer in extent to which the impedance of the electrode at the time of electronic conduction falling and forming an electrode does not become high again, and its specific surface area is also desirable to it at the point that the larger one makes electrochemical reaction easy.

[0117] As for the specific surface area of said amorphous alloy particle, it is still more desirable that it is more than 5m²/g more than 1m²/g. BET (Brunauer-Emmett-Teller) for which the specific surface area of said metal powder used gas adsorption -- it is measured by law.

[0118] [Oxidation control of an amorphous alloy particle] Although a powder-like metal reacts with air, burns and tends to become an oxide, by covering the front

face of said alloy particle with a thin oxide skin or a fluoride coat, it becomes possible to control that oxidation of an alloy particle advances, and it can be saved at stability. The approach of introducing the oxygen of the minute amount after preparation for an alloy particle, and forming an oxide skin as an approach of covering with the above-mentioned oxide skin, is mentioned. Moreover, there is also a method of preparing the alloy particle containing oxygen by performing preparation of an alloy particle under the ambient atmosphere containing oxygen.

After storing a lithium, the irreversible amount (the amount of lithiums it becomes impossible to emit) when emitting a lithium increases, and it stops being suitable as a negative-electrode ingredient, when the oxygen content turned into an amount exceeding 5 % of the weight and it uses as a negative-electrode ingredient of a lithium secondary battery although amorphous-ization becomes easy by making this oxygen contain. Oxidation control also has the approach of adding an antioxidant at the time of preparation of an amorphous alloy particle in addition to the above-mentioned approach.

[0119] The approach of carrying out immersion processing and forming an alloy particle in the solution containing fluorine compounds, such as an after [preparation] hydrofluoric acid or ammonium fluoride, as an approach of forming the above-mentioned fluoride coat, is mentioned.

[0120] As for especially the content of the oxygen element or fluorine element of the alloy particle covered with the thin oxide coat or the fluoride coat or an oxygen element, and a fluorine element, it is desirable to contain 5 or less % of the weight 0.05% of the weight or more 5 or less % of the weight. Furthermore, it is desirable to contain an oxygen element, a fluorine element or an oxygen element, and a fluorine element especially 3 or less % of the weight 0.1% of the weight or more 3 or less % of the weight. Furthermore, it is desirable that the oxygen element of a little element or fluorine element of alloy particle content is unevenly distributed in an alloy particle front face.

[0121] The approach of heating a sample by the graphite crucible, changing the oxygen in a sample into a carbon monoxide as an example of the measuring method of an oxygen density, and detecting with a thermal conductivity detector is mentioned. After fluorine concentration dissolves a sample in an acid etc., it is measured by tools of analysis, such as plasma emission spectrometry.

[0122] [Rechargeable battery] Drawing 2 is the conceptual diagram showing typically the cross section of the rechargeable battery (lithium secondary battery) of this invention, and the negative electrode 202 and positive electrode 203 which are the electrode structure of this invention countered through the ion conductor (electrolyte) 204, were held in the cell housing (case) 207, and have

connected the negative electrode 202 and the positive electrode 203 to the negative-electrode terminal 205 and the positive-electrode terminal 206, respectively.

[0123] Since expansion consists of few amorphous alloy particles by using the electrode structure as shown, for example in drawing 1 (a) or (b) for a negative electrode 202 in this invention even if it alloys a negative electrode 202 with a lithium at the time of charge Even if it repeats charge and discharge, there is little expansion contraction within the cell housing 207, fatigue breaking of the electrode material layer (layer which holds a lithium at the time of charge) by expansion contraction is small, and it becomes possible to make the long rechargeable battery of a charge-and-discharge cycle life. Furthermore, it has an amorphous phase and, as for the alloy particle with small microcrystal size, a good discharge property is acquired by performing bleedoff of the lithium at the time of discharge smoothly.

[0124] (Negative electrode 202) As a negative electrode 202 of the lithium secondary battery of this invention mentioned above, the electrode structure 102 of this invention mentioned above can be used.

[0125] (Positive electrode 203) The positive electrode 203 used as the counter electrode of a lithium secondary battery which used for the negative electrode

the electrode structure of this invention mentioned above consists of the positive active material which serves as host material of a lithium ion at least, and consists of the layer and charge collector which were formed from the positive active material which serves as host material of a lithium ion preferably. As for the layer furthermore formed from this positive active material, it is desirable to consist of the positive active material used as the host material of a lithium ion, and a binder and the ingredient which added the electric conduction nominal member to these depending on the case.

[0126] As positive active material used as the host material of the lithium ion used for a lithium secondary battery, transition-metals oxide, a transition-metals sulfide, a transition-metals nitride, lithium-transition-metals oxide, a lithium-transition-metals sulfide, and a lithium-transition-metals nitride are used. The lithium-transition-metals oxide which contains a lithium element more preferably as positive active material of the rechargeable battery of this invention, a lithium-transition-metals sulfide, and a lithium-transition-metals nitride are used. As a transition-metals element of a transition-metals oxide, a transition-metals sulfide, and a transition-metals nitride, it is the metallic element which has d husks or f husks, and Sc, Y, a lanthanoids, actinoid one, and Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Tc, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, nickel, Pb, Pt, Cu, Ag and Au are

used suitably, for example.

[0127] In order to make [many] the amount (namely, accumulation-of-electricity capacity) of the lithium ion which also intercalates the above-mentioned positive active material (positive-electrode ingredient), it is more desirable to use an ingredient with an amorphous phase. As for the microcrystal size calculated from the formula of an X diffraction result and Scherrer like an alloy particle with the amorphous phase from which the positive active material which has an amorphous phase constitutes said negative electrode, it is desirable that it is the range below 500A (angstrom), and it is more desirable that it is the range of 200A or less. It is desirable that the half peak width of the main peak over 2theta of an X diffraction chart is 0.2 degrees or more like the amorphous alloy particle (X diffraction reinforcement to angle-of-diffraction 2theta) of a negative-electrode ingredient, and it is more desirable that it is 0.5 degrees or more.

[0128] When the configuration of the above-mentioned positive active material is powder, it is made to sinter using a binder, a positive-active-material layer is formed on a charge collector, and a positive electrode is produced. Moreover, when the conductivity of the above-mentioned positive-electrode active substance powder is low, it is necessary suitably like formation of the active material layer of said electrode structure to mix an electric conduction nominal

member. What is used for the above-mentioned electric conduction nominal member list at the electrode structure (102) of this invention mentioned above as a binder can use it similarly. As an ingredient of the above-mentioned charge collector, aluminum, titanium, platinum, nickel, a stainless steel, etc. are mentioned. The same thing as the configuration of the charge collector used for the electrode structure (102) as a configuration of a charge collector can be used.

[0129] (Ion conductor 204) The conductor of lithium ions, such as a separator which made the electrolytic solution (supporting-electrolyte solution which was dissolved in the solvent and prepared the supporting electrolyte) hold, a solid electrolyte, and a compression electrolyte which gelled the electrolytic solution by polymer gel etc., can be used for the ion conductor of the lithium secondary battery of this invention.

[0130] The conductivity of the ion conductor used for the rechargeable battery of this invention needs to be [1x10 to 3 or more S/cm] 5x10 to 3 or more S/cm more preferably preferably as a value in 25 degrees C.

[0131] as a supporting electrolyte -- H2 -- the acid of SO4, HCl, and HNO3 grade, the salt which consists of a lithium ion (Li+) and Lewis acid ion (BF-4, PF-6, AsF-6, ClO-4, CF3SO-3, BPh-4 (Ph: phenyl group)), and such mixed salt ** are mentioned. Moreover, the salt which consists of cations, such as sodium ion,

potassium ion, and tetra-alkylammonium ion, and Lewis acid ion can also be used. As for the above-mentioned salt, it is desirable to heat under reduced pressure and to perform sufficient dehydration and deoxidation.

[0132] As a solvent of the above-mentioned supporting electrolyte, for example An acetonitrile, a benzonitrile, Propylene carbonate, ethylene carbonate, dimethyl carbonate, Diethyl carbonate, dimethylformamide, a tetrahydrofuran, A nitrobenzene, a dichloroethane, diethoxy ethane, 1, 2-dimethoxyethane, A chlorobenzene, gamma-butyrolactone, dioxolane, a sulfolane, Nitromethane, dimethyl sulfide, dimethyl ape oxide, methyl formate, 3-methyl-2-OKIZAZORIJINON, 2-methyl tetrahydrofuran, 3-propyl sydnone, sulfur dioxide, a phosphoryl chloride, a thionyl chloride, sulfuryl chlorides, or these mixed liquor can be used.

[0133] The above-mentioned solvent is good to dehydrate with an activated alumina, leakage-at-bulb queue RASHIBU, a phosphorus pentaoxide, a calcium chloride, etc., or to distill under alkali-metal coexistence in inert gas depending on a solvent, and to also perform impurity clearance and dehydration.

[0134] In order to prevent leakage of the electrolytic solution, it is desirable to use a solid electrolyte or a compression electrolyte. As a solid electrolyte, glass, such as an oxide which consists of a lithium element, a silicon element, the Lynn

element, and an oxygen element, the macromolecule complex of the organic macromolecule which has ether structure, etc. are mentioned. What gelled said electrolytic solution with the gelling agent, and was solidified as a compression electrolyte is desirable. It is desirable to use a porous material with much liquid adsorption, such as a polymer which carries out liquid absorption of the solvent of the electrolytic solution as a gelling agent, and silica gel. As the above-mentioned polymer, polyethylene oxide, polyvinyl alcohol, polyacrylamide, polymethylmethacrylate, a polyacrylonitrile, etc. are used. Furthermore, the above-mentioned polymer has the more desirable thing of the structure of cross linkage.

[0135] Said separator has the role which prevents the short circuit of a negative electrode 202 and a positive electrode 203 within a rechargeable battery. Moreover, it may have a role holding the electrolytic solution. The separator holding the electrolytic solution functions as an ion conductor.

[0136] It is necessary to have as a separator the pore which a lithium ion can move, and to be insoluble to the electrolytic solution, and to be stable. Therefore, as a separator, the ingredient of nonwoven fabrics, such as polyolefines, such as glass, polypropylene, and polyethylene, and a fluororesin, or micropore structure is used suitably, for example. Moreover, the metallic-oxide film which has

micropore, or the resin film which compound-ized the metallic oxide can also be used. Since it is hard to penetrate a dendrite when the metallic-oxide film which has the structure multilayered especially is used, effectiveness is in short circuit prevention. When the fluororesin film which is a fire retarding material, the glass which is an incombustible material, or a metallic-oxide film is used, safety can be raised more.

[0137] (The configuration and structure of a cell) As a concrete configuration of the rechargeable battery of this invention, there are a flat form, a cylindrical shape, a rectangular parallelepiped form, a sheet form, etc., for example. Moreover, as structure of a cell, there are a monolayer type, a multilayer type spiral type, etc., for example. Also in it, by winding on both sides of a separator between a negative electrode and a positive electrode, the cell of a spiral type cylindrical shape can enlarge an electrode surface product, and has the description that a high current can be passed at the time of charge and discharge. Moreover, the cell of a rectangular parallelepiped or a sheet form has the description which can use effectively the storage space of the device which contains and constitutes two or more cells.

[0138] Below, with reference to drawing 3 and drawing 4, more detailed explanation is given about the configuration and structure of a cell. Drawing 3 is

the sectional view of a monolayer type flat form (coin form) cell, and drawing 4

expresses the sectional view of a spiral type cylindrical cell. These lithium cells

are the same configurations as drawing 2 fundamentally, and have a negative

electrode, a positive electrode, an ion conductor (an electrolyte and separator),

cell housing, and an output terminal.

[0139] drawing 3 and drawing 4 -- setting -- 301 and 403 -- a negative electrode,

and 303 and 406 -- a positive electrode, and 304 and 408 -- a negative-electrode

terminal (a negative-electrode cap or negative-electrode can), and 305 and 409

-- a positive-electrode terminal (a positive-electrode can or positive-electrode

cap), and 302 and 407 -- an ion conductor, and 306 and 410 -- for a

positive-electrode charge collector and 411, as for a negative-electrode lead and

413, an electric insulating plate and 412 are [a gasket and 401 / a

negative-electrode charge collector and 404 / a positive-electrode lead and 414]

relief valves.

[0140] The laminating of the positive electrode 303 containing a

positive-electrode ingredient layer and the negative electrode 301 equipped with

the negative-electrode ingredient layer is carried out through the ion conductor

302 of the separator which held the electrolytic solution at least, this layered

product is held from a positive-electrode side in the positive-electrode can 305

as a positive-electrode terminal, and the negative-electrode side is covered in the rechargeable battery of the flat mold (coin mold) shown in drawing 3 by the negative-electrode cap 304 as a negative-electrode terminal. And the gasket 306 is arranged at other parts in a positive-electrode can.

[0141] In the spiral type cylindrical rechargeable battery shown in drawing 4 , the positive electrode which has the positive-electrode (ingredient) layer 405 formed on the positive-electrode charge collector 404, and the negative electrode 403 with the negative-electrode (ingredient) layer 402 formed on the negative-electrode charge collector 401 counter through the ion conductor 407 of the separator which held the electrolytic solution at least, and the layered product of the cylindrical structure wound around multiplex is formed. The layered product of the cylindrical structure concerned is held in the negative electrode 406 as a negative-electrode terminal. Moreover, the positive-electrode cap 409 as a positive-electrode terminal is formed in the opening side of the negative-electrode can 406 concerned, and the gasket 410 is arranged in other parts in a negative-electrode can. The layered product of the electrode of cylindrical structure is separated from the positive-electrode cap side through the electric insulating plate 411. About the positive electrode 406, it connects with the positive-electrode cap 409 through the positive-electrode lead 413.

Moreover, about the negative electrode 403, it connects with the negative-electrode can 408 through the negative-electrode lead 412. The relief valve 414 for adjusting the internal pressure inside a cell is formed in the positive-electrode cap side.

[0142] As mentioned above, the layer which consists of an alloy particle ingredient of this invention mentioned above is used for the active material layer of a negative electrode 301, and the active material layer 402 of a negative electrode 403.

[0143] Below, an example of an approach to assemble the cell shown in drawing

3 or drawing 4 is explained.

(1) Insert a separator (302,407) between a negative electrode (301,403) and the fabricated positive electrode (303,406), and include in a positive-electrode can (305) or a negative-electrode can (408).

(2) Assemble a negative-electrode cap (304) or a positive-electrode cap (409), and a gasket (306,410) after pouring in an electrolyte.

(3) A current completes the above (2) by caulking *****.

[0144] In addition, as for ingredient preparation of the lithium cell mentioned above and the assembly of a cell, it is desirable to carry out in the dry air from which moisture was removed enough, or desiccation inert gas.

[0145] The member which constitutes the above rechargeable batteries is explained.

(Insulating packing) As an ingredient of a gasket (306,410), a fluororesin, polyamide resin, polyolefin resin, polysulfone resin, and various rubber can be used, for example. As the obturation approach of a cell, approaches, such as the glass sealed tube, adhesives, welding, and soldering, are used like drawing 3 and drawing 4 besides the "caulking" using insulating packing. Moreover, various organic resin ingredients and the ceramics are used as an ingredient of the electric insulating plate of drawing 4.

[0146] (Outside can) As a can, it consists of the positive-electrode cans or the negative-electrode cans (305,408) and negative-electrode caps, or positive-electrode caps (304,409) of a cell outside a cell. As an ingredient of an outside can, a stainless steel is used suitably. Especially, a titanium clad stainless plate, a copper clad stainless plate, a nickel-plating steel plate, etc. are used abundantly.

[0147] In drawing 3, since the negative-electrode can (408) serves [the positive-electrode can (305)] as cell housing (case) by drawing 4, the above-mentioned stainless steel is desirable. However, when a positive-electrode can or a negative-electrode can does not make cell housing

serve a double purpose, as construction material of a cell case, the composite of plastics, such as metals, such as iron and zinc, and polypropylene, a metal or a glass fiber, and plastics is mentioned besides a stainless steel.

[0148] (Relief valve) The lithium secondary battery is equipped with the relief valve as a safety practice when the internal pressure of a cell increases. As a relief valve, rubber, a spring, a metal ball, a burst foil, etc. can be used, for example.

[0149]

[Example] Hereafter, this invention is explained to a detail based on an example.

This invention is not limited to these examples.

[0150] Metal tin powder with example 1 (preparation of the alloy-powder end as a negative-electrode ingredient) mean particle diameter of 10 microns, The cobalt powder of 3 microns of mean diameters is mixed by the element ratio 20:80. CHUO KAKOHKI CO., LTD. make : After it pays a raw material to the 3L container made from chromium ** (85%Fe-12%Cr-2.1%C-0.3%Si-0.3%Mn) of vibration mill ModelMB-1 equipment for a total of 12kg of chromium hard balls with 100g and a diameter of 19mm and argon gas permutes the inside of a container, The oscillation was given for 10 hours and the end of a Sn-Co alloy powder was obtained.

[0151] The component analysis of the obtained powder was measured by X-ray microanalysis (XMA) and induction type plasma luminescence (ICP) analysis. By ICP analysis, it is thought that it is the presentation of only a raw material mostly the end of an alloy powder the impurity of under 0.4 atom % that sets the main element to Fe was measured, and it was obtained by the request.

[0152] Moreover, the particle size distribution in the end of an alloy powder are Honiba Make. With the optical particle-size-distribution measuring device (HORIBA LASER SCATTERING PARTICLE SIZE DISTRIBUTION ANALYZER LA-920), water was distributed in ultrasonic irradiation and it analyzed. Mean

particle diameter was 1.9 microns.

[0153] Wide angle X-ray diffraction analysis which used K alpha rays of Cu for line origin for the end of an alloy powder it was obtained with Rigaku International Corporation:X-ray diffraction equipment RINT2000 was performed. The X diffraction chart vibration mill processing before and after processing was shown in drawing 5 . It turns out that the peak at which half peak width spread is discovered at 2theta=25 degree-50 degree with vibration mill processing. The half peak width of the main peak (2theta=30.4 degree and 43.6 degrees) of an X diffraction chart became 1.3 degrees and 1.8 degrees, respectively. The peak with wide half peak width shows that it has the amorphous phase. Moreover, the

microcrystal sizes computed from the formula of the half peak width and the angle of diffraction of a peak of an X diffraction chart to Scherrer were 65A and 49A, respectively.

[0154] (The production approach of a negative electrode) 4 % of the weight of graphite powder was added as an electric conduction nominal member, ion exchange water was added to 91 % of the weight of metal powders obtained above as a binder at 2% of the weight of a carboxymethyl cellulose, and 3% of the weight of polyvinyl alcohol, and it prepared in the shape of a paste, and after applying to the both sides of the copper foil of 18-micron thickness and drying, pressing was carried out with the roll press machine, and the electrode material layer of one side produced the electrode structure with a consistency of about 2.6g /cc] by 40-micron thickness.

[0155] (Production of a rechargeable battery) In this example, the lithium secondary battery of AA size (13.9mm psix50mm) of the cross-section structure shown in drawing 4 was produced. Below, with reference to drawing 4 , the production procedure of each structure of a cell and the assembly of a cell are explained from production of a negative electrode.

[0156] (1) The electrode structure produced by the production procedure above of a negative electrode 403 was cut in predetermined magnitude, it connected

with the above-mentioned electrode by spot welding by having considered the tab of a nickel foil as the lead, and the negative electrode 403 was obtained.

[0157] (2) After mixing the production ** lithium carbonate and cobalt carbonate of a positive electrode 406 by the mole ratio of 1:2, it heat-treated by 800-degree-C air air current, and the lithium-cobalt oxide was prepared.

** N-methyl pyrrolidone was added after mixing carbon powder 3wt(weight) % of acetylene black, and polyvinylidene fluoride powder 5wt% to the powder of the lithium-cobalt oxide prepared in the above-mentioned **.

[0158] After carrying out spreading desiccation of the paste obtained by the above-mentioned ** at the charge collector 404 of aluminium foil with a thickness of 20 microns, the roll press machine adjusted the thickness of the positive-active-material layer 405 to 90 microns. Furthermore, by considering the tab of aluminium foil as a lead, it connected with the ultrasonic welding machine, reduced pressure drying was carried out at 150 degrees C, and the positive electrode 406 was produced.

[0159] (3) production procedure [of the electrolytic solution] ** -- the solvent which carried out equivalent mixing of the ethylene carbonate (EC) which fully removed moisture, and the dimethyl carbonate (DMC) was prepared.

** What carried out 1M (mol/l) dissolution of the 4 fluoride [lithium borate] salt

(LiBF₄) was used for the solvent obtained by the above-mentioned ** as the electrolytic solution.

[0160] (4) the fine hole of polyethylene with a separator thickness of 25 microns -- the separator was used. By pouring in the electrolytic solution at a next process, the electrolytic solution is held at the pore of a separator and it functions as an ion conductor 407.

[0161] (5) The assembly assembly of a cell was altogether performed under the desiccation ambient atmosphere which managed the moisture of -50 degrees C or less of dew-points.

** The separator was inserted between the negative electrode 403 and the positive electrode 406, it wound spirally so that it might become the configuration of a separator / positive electrode / separator / negative electrode / separator, and it inserted in the negative-electrode can 408 of the stainless-steel material of a titanium clad.

** Subsequently to the pars basilaris ossis occipitalis of the negative-electrode can 408, the negative-electrode lead 412 was connected by spot welding. The vena contracta is formed in the upper part of a negative-electrode can with necking equipment, and it is the positive-electrode lead 4 to the positive-electrode cap 409 with gasket 410 made from polypropylene. 13 was

welded with the spot welder.

** Next, after pouring in the electrolytic solution, the positive-electrode cap 409

was put, the positive-electrode cap 409 and the negative-electrode can 408

were sealed in total with the caulking machine, and the cell was produced. In

addition, this cell was used as the cell of the negative-electrode capacity

regulation which enlarged capacity of a positive electrode compared with the

negative electrode.

[0162] Assessment of capacity and charge-and-discharge coulomb

effectiveness which it asked by performing the charge and discharge of the cell

produced in the performance-evaluation example 1 of a cell, and a cycle life was

performed.

[0163] The capacity test was performed as follows. When charge is performed in

the constant current of the 0.1C (0.1 times as many current as capacity/time

amount) value acquired on the basis of the electric capacity calculated from

positive active material and cell voltage amounts to 4.2V, switch to the

constant-potential charge of 4.2V, and it charges for a total of 10 hours. It

discharged after the pause for 10 minutes until cell voltage reached 2.8V by the

constant current of a 0.1C (0.1 times as many current as capacity/time amount)

value, and it went the charge and discharge test up to 3 cycles by making the

cycle of 10 minutes to stop into 1 cycle. The value calculated from discharge quantity of electricity of 3 cycle eye estimated cell capacity.

[0164] Charge-and-discharge coulomb effectiveness was searched for as follows. The rate of discharge quantity of electricity to charge quantity of electricity when performing the above-mentioned capacity test was calculated, and it evaluated as charge-and-discharge clone effectiveness.

[0165] Furthermore, the cycle life was performed as a 1 cycle cycle which serves as charge and discharge of 0.5C (0.5 times as many current as capacity/time amount) from the recess for 10 minutes on the basis of the discharge electric capacity of 3 cycle eye obtained by the above-mentioned capacity test, and the count of a cycle which was less than 60% of cell capacity estimated it. In addition, the above result is collectively shown in a table 1.

[0166] As shown in one to examples 2-6 and example of reference 2 table 1, and a table 2, the element ratio was changed for metal tin powder and cobalt powder, the oscillation was given by the vibration mill by the same approach as an example 1, and the end of a Sn-Co alloy powder was obtained. From the end of a Sn-Co alloy powder it was obtained, by the same approach as an example 1, the negative electrode was produced, the lithium secondary battery was produced further, and assessment of capacity and charge-and-discharge

coulomb effectiveness which it asked by performing charge and discharge, and a cycle life was performed.

[0167] Drawing in which drawing 5 shows the X diffraction chart after vibration mill processing of the example 3 of this invention, and drawing 6 are drawings showing the X diffraction chart after vibration mill processing of the example 4 of this invention.

[0168] In drawing 7 , the measurement result of the particle size distribution in the end of an amorphous Sn-Co alloy powder prepared in the example 4 is shown, and it turns out at it that a mean diameter (median size) is about 2 microns.

[0169] Those results measured like the example 1 are collectively shown in a table 1 and a table 2. In addition, a table 1 and a table 2 show the proper content of Sn contained into an alloy.

[0170] A table 1 and a table 2 use a lithium for a counter electrode for a presentation and the X diffraction data of an example 1 to the example 6, and the amorphous tin-cobalt alloy powder prepared in the examples 1 and 2 of reference, and the electrode produced from the end of an alloy powder, and show collectively the charge-and-discharge coulomb effectiveness and the cycle life of a lithium secondary battery which consist of the capacity which asked by

performing charge and discharge, a negative electrode produced from the end of an alloy powder, and a positive electrode produced from the cobalt acid lithium (LiCoO₂).

[0171] It turned out that the coulomb effectiveness and charge-and-discharge capacity of charge and discharge increase as the content of tin increased the end of an amorphous tin alloy powder from the result of a table 1 with the lithium secondary battery used for the negative-electrode active material (negative-electrode ingredient). However, when there were too many tin contents, increase and amorphous-izing become less easy also for the grinding processing time required for amorphous-izing, and it turned out that the cycle life of charge and discharge falls.

[0172] When the coulomb effectiveness, the charge-and-discharge capacity, and the charge-and-discharge cycle life of charge and discharge are taken into consideration, the content of tin is desirable and it turns out 20 atoms % - 80 atom % and that it is 30 atoms % - 70 atom % more preferably. In addition, although not shown here, the alloy with transition-metals elements other than a cobalt element was also the same result.

[0173]

[A table

1]

表 1

Sn _x - Co _y	参考例 1	実施例 1	実施例 2	実施例 3
組成	x	18	20	30
	y	82	80	70
調製条件	振動ミル	振動ミル	振動ミル	振動ミル
	処理時間 (h)	10h	10h	15h
ピーク 1 の 2θ (deg.)	30.4	30.2	30.1	30.1
ピーク 1 半値幅 (deg.)	プロード	1.3	1.5	1.8
ピーク 1 結晶子サイズ Å	~ 0	65	57	47
ピーク 2 の 2θ (deg.)	43.6	43.6	43.6	43.6
ピーク 2 半値幅 (deg.)	1.8	1.8	2.0	2.4
ピーク 2 結晶子サイズ Å	49	49	45	38
充放電効率 1 回目	32	53	67	67
充放電効率 3 回目	91	98	97	97
放電容量 (mAh/g)	130	190	220	240
規格化サイクル寿命	1.0	2.5	2.8	2.9

[0174]

[A

table

2]

表 2

$\text{Sn}_x - \text{Co}_y$	実施例 4	実施例 5	実施例 6	参考例 2
組成	x	61	70	80
	y	39	30	20
調製条件	振動ミル	振動ミル	振動ミル	振動ミル
処理時間 (h)	30h	30h	45h	45h
ピーク 1 の 2θ (deg.)	35.3	35.3	35.3	30.4
ピーク 1 半値幅 (deg.)	1.0	0.9	0.8	0.6
ピーク 1 結晶子サイズ Å	92	97	108	143
ピーク 2 の 2θ (deg.)	44.8	44.7	43.6	43.6
ピーク 2 半値幅 (deg.)	1.6	1.3	1.0	0.7
ピーク 2 結晶子サイズ Å	58	69	89	128
充放電効率 1 回目	82	82	84	85
充放電効率 3 回目	98	98	99	98
放電容量 (mAh/g)	380	400	410	410
規格化サイクル寿命	3.5	3.0	2.4	1.6

[0175]

(Note)

(1) As a result of ICP analysis, the mixing impurity in a vibration mill had main Fe, and was below 0.4 atom %.

(2) The cycle life standardized the count of a life of the example 1 of reference as

1.0.

(3) The vibration mill used for preparation is the CHUO KAKOHKI CO., LTD.

make and Model. MB-1 was used.

[0176] It is shown that the alloy particle of the negative-electrode electrode material for lithium secondary batteries of three to examples 7-8 and example of reference 4 this invention is a non-stoichiometric ratio presentation.

[0177] As shown in tables 3 and 4, the element ratio was changed for metal tin powder and cobalt powder, the oscillation was given by the vibration mill by the same approach as an example 1, and the end of a Sn-Co alloy powder was obtained. From the end of a Sn-Co alloy powder it was obtained, by the same approach as an example 1, the negative electrode was produced, the lithium secondary battery was produced further, and assessment of capacity and charge-and-discharge coulomb effectiveness which it asked by performing charge and discharge, and a cycle life was performed.
 [0178] Drawing in which drawing 8 shows the X diffraction chart after vibration mill processing of

the example 7 of this invention, drawing in which drawing 9 shows the X diffraction chart after vibration mill processing of the example 8 of this invention, drawing in which drawing 10 shows the X diffraction chart after gas atomization processing of the example 3 of reference, and drawing 11 are drawings showing

the X diffraction chart after vibration mill processing of the example 4 of reference. The result is shown in a table 3 and a table 4 with the above-mentioned example 3 and an example 4.

[0179] In addition, gas atomization was used for preparation of metal powder in the example 3 of reference. The processing conditions of gas atomization were as follows. After having mixed metal tin powder with an average grain size of 10 microns and the cobalt powder of 3 microns of mean diameters by the element ratio 20:80, introducing and carrying out vacuum suction to the crucible of gas atomization equipment and permuting an ambient atmosphere by argon gas, it fused, the molten metal was formed, argon gas was used as fuel-spray gas, and the end of an alloy powder was obtained by the atomizing method. Mean particle diameter was 7 microns as a result of measurement.

[0180] Generally it is widely known for the Sn-Co alloy that Sn_2Co_3 , SnCo , and $\text{Sn}_2\text{Co}^{**}$ is an intermetallic compound. These intermetallic compounds are expressed with the integer ratio with the easy atomic ratio of tin and cobalt.

[0181] The ratio as the above-mentioned intermetallic compound with same table 3 and table 4, or a different ratio, Namely, examples 3, 4, 5, and 7, the presentation of the amorphous tin-cobalt alloy powder prepared in the examples 3 and 4 of reference, and X diffraction data, A lithium is used for a counter

electrode for the electrode produced from the end of an alloy powder, and the charge-and-discharge coulomb effectiveness and the cycle life of a lithium secondary battery which consist of the capacity which asked by performing charge and discharge, a negative electrode produced from the end of an alloy powder, and a positive electrode produced from the cobalt acid lithium (LiCoO₂) are shown collectively. In addition, the presentation of the tin-cobalt alloy powder of an example 7 is the presentation near the presentation ratio of Sn₂Co.

[0182] From a table 3 and a table 4, amorphous-ization tends to break out [the one / ratio /, i.e., stoichiometric composition, / the presentation ratio of an intermetallic compound / shifted], and a cycle life also understands a *****. In addition, although not shown here, the alloy with transition-metals elements other than a cobalt element was also the same result.

[0183]

[A table 3]

表 3

$\text{Sn}_x - \text{Co}_y$	参考例 3	実施例 7	実施例 4
組成 x	2	67	61
	y	33	39
調製条件 処理時間 (h)	ガスアトマイズ	振動ミル	振動ミル
		30h	30h
ピーク 1 の 2θ (deg.)	30.4	35.3	35.3
ピーク 1 半値幅 (deg.)	0.3	0.5	1.0
ピーク 1 結晶子サイズ Å	307	166	92
ピーク 2 の 2θ (deg.)	32.7	43.6	44.8
ピーク 2 半値幅 (deg.)	0.3	0.6	1.6
ピーク 2 結晶子サイズ Å	346	154	58
充放電効率 1 回目	71	80	82
充放電効率 3 回目	98	97	98
放電容量 (mAh/g)	177	390	380
サイクル寿命	1.0	3.8	4.6

[0184]

[A

table

4]

表 4

Sn _x ~ Co _y	実施例 8	参考例 4	実施例 3
組成	x	57.1	1
	y	42.9	57.2
調製条件	振動ミル	振動ミル	振動ミル
	処理時間 (h)	30h	15h
ピーク 1 の 2θ (deg.)	28.4	35.4	30.1
ピーク 1 半値幅 (deg.)	0.7	0.5	1.8
ピーク 1 結晶子サイズ Å	130	166	47
ピーク 2 の 2θ (deg.)	44.7	44.9	43.6
ピーク 2 半値幅 (deg.)	0.7	0.7	2.4
ピーク 2 結晶子サイズ Å	136	137	38
充放電効率 1 回目	75	78	67
充放電効率 3 回目	97	97	97
放電容量 (mAh/g)	280	240	240
サイクル寿命	4.6	2.7	3.7

[0185] (Note) a cycle life -- the count of a life of the example 3 of reference -- 1.0

***** -- it standardized.

[0186] Amorphous-izing, electrode, and cell engine performance of an alloy

particle of example 9 this invention are shown. [of the negative-electrode

electrode material for lithium secondary batteries]

[0187] As shown in a table 5, the element ratio was changed for metal tin powder

and cobalt powder, the oscillation was given by the vibration mill by the same

approach as an example 1, and the end of a Sn-Co alloy powder was obtained.

From the end of a Sn-Co alloy powder it was obtained, by the same approach as an example 1, the negative electrode was produced, the lithium secondary battery was produced further, and assessment of capacity and charge-and-discharge coulomb effectiveness which it asked by performing charge and discharge, and a cycle life was performed.

[0188] The result is shown in a table 5 with the above-mentioned example 4.

Drawing 12 is drawing showing the X diffraction chart after vibration mill processing of the example 9 of this invention, and an example 4. A table 5 summarizes extent, and the electrode and cell engine performance of amorphous-izing in the end of an amorphous tin alloy powder it prepared on various preparation conditions in an example 9 and an example 4.

[0189] If it is the almost same tin content, the result of a table 5 shows that the charge-and-discharge cycle life of a cell is extended, when amorphous-ization in the end of an amorphous tin alloy powder progresses. It seems that correlation is stronger than that of the peak 1 whose direction of the microcrystal size calculated from the half peak width of a cycle life and the angle-of-diffraction $2\theta=42$ degree-45 degree peak 2 is $2\theta=28$ degree-36 degree.

[0190] In addition, although not shown here, the alloy with transition-metals

elements other than a cobalt element was also the same result.

[0191]

[A

table

5]

表 5

Sn _x - Co _y	実施例 9	実施例 4
仕込み比率	Sn : Co	Sn : Co
原子比	= 61 : 39	= 61 : 39
組成	Sn ₆₁ Co ₃₉	Sn ₆₁ Co ₃₉
調製条件	振動ミル	振動ミル
処理時間 (h)	10h	30h
ピーク 1 の 2θ (deg.)	35.3	35.3
ピーク 1 半値幅 (deg.)	0.9	1.0
ピーク 1 結晶子サイズ Å	101	92
ピーク 2 の 2θ (deg.)	43.6	44.8
ピーク 2 半値幅 (deg.)	1.0	1.6
ピーク 2 結晶子サイズ Å	87	58
規格化サイクル寿命	1.0	1.7

[0192]

(Note)

(1) As a result of ICP analysis, Fe of the impurity was main and it was below 0.4

atom %.

(2) The cycle life standardized the count of a life of an example 9 as 1.0.

[0193] Amorphous-izing, electrode, and cell engine performance of an alloy particle of ten to example 11 this invention are shown. [of the negative-electrode electrode material for lithium secondary batteries]

[0194] As shown in a table 6, the metal tin powder of 10 microns of mean diameters and the cobalt powder of 1-3 microns of mean diameters are mixed by the element ratio 60:40. Germany Product P-5 made from FURITCHU In 45 cc container made from the stainless steel (S-0.07% C of 85.3%Fe-18%Cr-9%nickel-2%Mn-1%Si-0.15%) of planet mold ball mill equipment 5g of raw materials and 12 balls made from stainless steel with a diameter of 15mm were put in, the inside of a container was covered with the lid of a container after the permutation by argon gas, processing was performed by acceleration 17G for 4 hours (example 10) and 10 hours (example 11), and the end of a Sn-Co alloy powder was obtained.

[0195] The component analysis of the obtained powder was measured by X-ray microanalysis (XMA). From the analysis result of XMA, it became clear that the container of a planet ball mill and the component of a ball mixed according to processing conditions.

[0196] Wide angle X-ray diffraction analysis which used K alpha rays of Cu for line origin for the obtained metal powder was performed. The X diffraction chart of the metal powder of the example 10 after planet ball mill processing and an example 11 was shown in drawing 13. By increasing the planet ball mill processing time shows that half peak width has spread further.

[0197] In addition, the enlarged drawing of the X diffraction chart of the examples 10 and 11 of drawing 13 is shown in drawing 45 and 46.

[0198] Moreover, from the end of a Sn-Co alloy powder it was obtained, by the same approach as an example 1, the negative electrode was produced, the lithium secondary battery was produced further, and assessment of capacity and charge-and-discharge coulomb effectiveness which it asked by performing charge and discharge, and a cycle life was performed.

[0199] The result is shown in a table 6. A table 6 summarizes extent, and the electrode and cell engine performance of amorphous-izing in the end of an amorphous tin alloy powder it prepared on various preparation conditions in an example 10 and an example 11.

[0200] If it is the almost same tin content, the result of a table 6 shows that the charge-and-discharge cycle life of a cell is extended, when amorphous-ization in the end of an amorphous tin alloy powder progresses. It seems that correlation

is stronger than that of the peak 1 whose direction of the microcrystal size calculated from the half peak width of a cycle life and the angle-of-diffraction 2theta=42 degree-45 degree peak 2 is 2theta=28 degree-36 degree.

[0201] In addition, although not shown here, the alloy with transition-metals elements other than a cobalt element was also the same result.

[0202]

[A table 6]

表 6

Sn _x - Co _y	実施例 10	実施例 11
仕込み比率	Sn : Co	Sn : Co
原子比	≈ 60 : 40	≈ 60 : 40
XMA 錠成	Sn _{0.5} Co _{0.5} Fe _{0.5} Cr _{0.5}	Sn _{0.5} Co _{0.5} Fe _{0.5} Cr _{0.5}
調製条件	遊星ボールミル 17G	遊星ボールミル 17G
処理時間 (h)	4h	10h
ピーク 1 の 2θ (deg.)	35.5	33.8
ピーク 1 半値幅 (deg.)	0.8	0.9
ピーク 1 結晶子サイズ Å	110	98
ピーク 2 の 2θ (deg.)	44.7	44.5
ピーク 2 半値幅 (deg.)	0.9	1.3
ピーク 2 結晶子サイズ Å	104	68
規格化サイクル寿命	1.0	1.2

[0203]

(Note)

(1) The cycle life standardized the count of a life of an example 10 as 1.0.

(2) The planet ball mill used for preparation used the planet mold ball mill P-7 made from DOITSUFURITCHU.

[0204] Amorphous-izing, electrode, and cell engine performance of an alloy particle of 12 to example 15 this invention are shown. [of the negative-electrode electrode material for lithium secondary batteries]

[0205] As shown in tables 7 and 8, the element ratio was changed for metal tin powder, cobalt powder, and carbon powder, and the end of a Sn-Co alloy powder was obtained using the planet mold ball mill or the tumbling mill.

[0206] From the end of a Sn-Co alloy powder it was obtained, by the same approach as an example 1, the negative electrode was produced, the lithium secondary baltery was produced further, and assessment of capacity and charge-and-discharge coulomb effectiveness which it asked by performing charge and discharge, and a cycle life was performed.

[0207] Drawing 14 is drawing having shown the X diffraction chart after planet ball mill processing of an example 12 of this invention, the X diffraction chart after revolution grinding processing of an example 13, the X diffraction chart after revolution grinding processing of an example 14, revolution grinding of an example 15, and the X diffraction chart after planet ball mill processing collectively.

[0208] In addition, the enlarged drawing of the X diffraction chart of the examples

12-15 of drawing 14 is shown in drawing 41 -44.

[0209] The result is shown in a table 7 and a table 8. A table 7 and a table 8

summarize extent, and the electrode and cell engine performance of

amorphous-izing in the end of an amorphous tin alloy powder it prepared on

various preparation conditions in examples 12-15. Drawing 15 is drawing

showing IC charge-and-discharge cycle life of the lithium secondary battery of

the examples 12-15 of this invention.

[0210] If it is the almost same tin content, the result of a table 7 and a table 8

shows that the charge-and-discharge cycle life of a cell is extended, when

amorphous-ization in the end of an amorphous tin alloy powder progresses. It

seems that correlation is stronger than that of the peak 1 whose direction of the

microcrystal size calculated from the half peak width of a cycle life and the

angle-of-diffraction $2\theta=42$ degree-45 degree peak 2 is $2\theta=28$ degree-36

degree. In addition, although not shown here, the alloy with transition-metals

elements other than a cobalt element was also the same result.

[0211]

[A table

7]

表 7

Sn _x - Co _y	実施例 12	実施例 13
仕込み比率	Sn : Co : C =	Sn : Co : C =
原子比	40.5 : 53.9 : 5.6	40.5 : 53.9 : 5.6
組成	未測定	未測定
調製条件 処理時間 (h)	遊星ボールミル 17.5G × 2h	リング状媒体 回転粉碎機 1500rpm × 1h
ピーク 1 の 2θ (deg.)	30.4	35.6
ピーク 1 半値幅 (deg.)	0.8	0.7
ピーク 1 結晶子サイズ Å	111	118
ピーク 2 の 2θ (deg.)	43.3	44.4
ピーク 2 半値幅 (deg.)	1.7	1.8
ピーク 2 結晶子サイズ Å	54	51
規格化サイクル寿命	1.0	2.0

[0212]

[A

table

8]

表 8

Sn _x - Co _y	実施例 14	実施例 15
仕込み比率	Sn : Co : C =	Sn : Co : C =
原子比	40.5 : 53.0 : 5.6	40.5 : 53.0 : 5.6
組成	未測定	未測定
調製条件 処理時間 (h)	リング状媒体 回転粉碎機 1800rpm × 1h	リング状媒体 回転粉碎機 1500rpm × 1h 遊星ボールミル 17.5G × 2h
ピーク 1 の 2θ (deg.)	30.8	プロードで測定不能
ピーク 1 半値幅 (deg.)	1.05	—
ピーク 1 結晶子サイズ Å	82	~ 0
ピーク 2 の 2θ (deg.)	43.9	プロードで測定不能
ピーク 2 半値幅 (deg.)	1.8	—
ピーク 2 結晶子サイズ Å	46	~ 0
規格化サイクル寿命	2.7	9.5

[0213]

(Note)

(1) The cycle life standardized the count of a life of an example 12 as 1.0.

(2) The planet ball mill used for preparation used the planet mold ball mill P-7

made from DOITSUFURITCHU, Nara Machine Factory MICROS was used for

the ring-like medium tumbling mill.

[0214] As example of reference 5 binder, 2% of the weight of the carboxymethyl

cellulose (CMC) of an example 10 and 3% of the weight of polyvinyl alcohol

(PVA) were changed to 5% of the weight of Pori fluoride kinky thread NIDEN

(PVDF), the solvent was replaced with water, and the electrode was formed like the example 10 except using a N-methyl-2-pyrrolidone.

[0215] Furthermore the lithium secondary battery was produced and assessment of capacity and charge-and-discharge coulomb effectiveness which it asked by performing charge and discharge, and a cycle life was performed.

The result is shown in a table 9 with the above-mentioned example 10.

[0216] A table 9 changes the binder of the water soluble polymer of the electrode produced in the example 10 to Pori fluoride kinky thread NIDEN (PVDF), and compares the charge-and-discharge property of the cell of the produced example 5 of reference.

[0217] From the result of a table 9, the binder of a fluororesin system shows that the charge-and-discharge cycle life of a cell is extended by the direction which formed the electrode from the end of an amorphous tin alloy powder using the binder of a water soluble polymer system. Compared with the electrode using carbon ingredients, such as the conventional graphite, as this reason, at the time of charge, the end of a tin alloy powder alloys with a lithium, and expands. Since the end of an alloy powder cannot absorb the electrolytic solution compared with a carbon ingredient, it is guessed whether the binder of a water soluble polymer system was used, is [direction] adhesive strength with a metal powder high,

and the high active material layer (electrode material layer) of an electrolyte holding rate can be formed by porosity.

[0218]

[A table 9]

表 9

Sn _x - Co _y	実施例 10	参考例 5
仕込み比率	Sn : Co	Sn : Co
原子比	≈ 60 : 40	≈ 60 : 40
XMA 組成	Sn _{0.8} Co _{0.2} Fe _{0.8} Cr _{0.2}	Sn _{0.8} Co _{0.2} Fe _{0.8} Cr _{0.2}
調製条件 処理時間 (h)	遊星ボールミル 17G × 4h	遊星ボールミル 17G × 4h
電極材料層形成の接着剤	CMC : 2wt % PVA : 3wt %	PVDF : 5wt %
充放電効率 1 回目	76	15
充放電効率 3 回目	98	23
規格化サイクル寿命	1.0	0.05

[0219] (Note) The cycle life standardized the count of a life of an example 10 as 1.0.

[0220] As other alloy ingredients used for the electrode structure of assessment] this invention of an ingredient in other end of an alloy powder it has an example 16[amorphous phase, it analyzed by X-ray diffraction by having prepared the ingredient of the following table 10 and a table 11 by the same actuation as

examples 1-15 further, and the half peak width of a peak, microcrystal size, charge-and-discharge coulomb effectiveness, and the cycle life of a cell were searched for. The result is shown in a table 10 and a table 11.

[0221] Moreover, the X diffraction chart which processed the alloy ingredient of each sample to drawing 16 - drawing 36 is shown. Drawing 16 is drawing in which in the ingredient of No.2 of an example 16, and drawing 18 the ingredient of No.3 of an example 16 and drawing 19 show the ingredient of No.4 of an example 16 for each of the ingredient of No.5 of an example 16, and drawing 20 shows [the ingredient of No.1 of an example 16, and drawing 17] the X diffraction chart mill processing before and after processing.

[0222] Drawing 21 is drawing in which in the ingredient of No.7 of an example 16, and drawing 22 the ingredient of No.8 of an example 16 and drawing 23 show the ingredient of No.9 of an example 16 for each of the ingredient of No.11 of an example 16, and drawing 24 shows the X diffraction chart after mill processing.

[0223] Drawing 25 is drawing in which the ingredient of No.16 of an example 16 and drawing 26 show the ingredient of No.17 of an example 16 for each of the ingredient of No.18 of an example 16, and drawing 27 shows the X diffraction chart mill processing before and after processing.

[0224] The ingredient of No.20 of an example 16 and drawing 29 drawing 28 The

ingredient of No.21 of an example 16, The ingredient of No.22 of an example 16 and drawing 31 drawing 30 The ingredient of No.24 of an example 16, The ingredient of No.25 of an example 16 and drawing 33 drawing 32 The ingredient of No.26 of an example 16, Drawing 34 is drawing in which the ingredient of No.27 of an example 16 and drawing 35 show the ingredient of No.28 of an example 16 for each of the ingredient of No.29 of an example 16, and drawing 36 shows the X diffraction chart after mill processing.

[0225]

[A] table 10]

表 10

No.	原料性込 (原子比率)	ピーク 屈折角 2θ deg.	半値幅 deg.	結晶子 サイズ Å	充放電 効率 %	規格化 サイクル 寿命
1	Sn ₆₂ Ni ₃₈	30.3	1.1	125	97	5.2
2	Sn ₆₂ Cu ₃₈	30.0	0.5	128	95	6.2
3	Sn ₆₂ Bi ₃₈ Co ₆	27.1	0.2	431	84	1.0
4	Sn ₄ Co ₈ Li ₁₆ N	35.0	1.0	92	86	5.0
5	Sn ₆₂ Co ₂₆ C ₁₂ Mg ₁₂	43.3	2.31	50	100	26.2
6	Sn ₆₂ Co ₂₆ Fe ₁₂	35.4	0.7	344	98	12.5
7	Sn ₆₂ Co ₂₆ Ni ₁₂	43.3	1.1	68	98	13.2
8	Sn ₆₂ Co ₂₆ Cu ₁₂	43.2	1.4	65	98	28.7
9	Sn ₆₂ Co ₂₆ Ti ₁₂	43.4	2.3	40	99	15.5
10	Sn ₆₂ Co ₂₆ Zr ₁₂	44.7	1.1	85	98	10.5
11	Sn ₆₂ Co ₂₆ Nb ₁₂	35.3	0.5	174	98	12.5
12	Sn ₆₂ Co ₂₆ Mo ₁₂	35.32	0.6	177	99	8.5
13	Sn ₆₂ Co ₂₆ Ag ₁₂	35.3	0.59	173	99	15.0
14	Sn ₆₂ Co ₂₆ Mg ₁₂	35.4	0.6	169	100	20.6

[0226]

[A

table

11]

表 11

No.	原料仕込 (原子比率)	ピーク 屈折角 2θ deg.	半値幅 deg.	結晶子 サイズ Å	充放電 効率 %	規格化 サイタル 寿命
15	Sn _{33.5} Co _{22.5} Si _{44.0}	35.3	0.4	248	99	7.5
16	Sn _{33.5} Co _{22.5} Ni _{22.5} P ₁₀	35.3	0.7	144	98	15.0
17	Sn _{33.5} Co _{22.5} Fe _{33.5} P ₁₀	35.7	0.7	140	98	13.5
18	Sn _{1.5} Fe _{33.5} C ₁₀	44.8	1.3	89	100	7.8
19	Sn _{33.5} Co _{44.0} C ₈ Li _{22.5} Al ₁₀	43.7	1.8	64	99	11.5
20	Sn _{33.5} Co _{22.5} La _{1.5} C ₈	44.0	2.5	36	100	27.5
21	Sn _{33.5} Co _{22.5} Zn _{44.0}	44.9	1.1	106	98	15.0
22	Sn _{33.5} Fe ₁₀ Co ₁₀	44.5	1.1	61	98	11.0
23	Sn _{33.5} Cu ₁₀ Zr ₁₀	37.6	10	9	98	10.0
24	Sn _{33.5} Cu ₁₀ Zr ₁₀ Al ₁₀	38.9	8.0	11	99	18.7
25	Sn _{33.5} Cu ₁₀ Zr ₁₀ Al ₁₀ C ₁₀	42.5	3.4	26	99	20.0
26	Sn _{33.5} Cu ₁₀ Nb ₁₀	42.2	1.5	61	98	15.7
27	Sn _{33.5} Ni ₁₀ Fe ₁₀ B ₁₀	43.7	1.1	81	98	15.0
28	Sn _{33.5} Ni ₁₀ Nb ₁₀	43.6	1.7	52	98	14.1
29	Sn _{33.5} Co ₁₀ CuAl ₁₀	43.5	1.6	56	99	27.3

[0227] A table 10 and a table 11 summarize the property in the various end of an amorphous tin alloy powder except having prepared and carried out by the table 9 from a table 1. The value which standardized the count of the cycle life of the cell which produced the half peak width to an X diffraction peak, the microcrystal size calculated, the charge-and-discharge coulomb effectiveness of 3 cycle eye, and the electrode prepared from the alloy-powder end of No.3 like the example

to the negative electrode as 1.0 was shown in the table.

[0228] As equipment of alloy preparation, the planet ball mill was mainly used.

As a raw material, pure metal powder was used for No.3 as a raw material

except for having used the Li3N alloy for No.4 and having used Li50aluminum50

alloy for No.19 for Sn73Bi27 alloy.

[0229] In addition, although the analysis value of the presentation in the end of

an alloy powder it was prepared is not shown in a table, since the product made

from stainless steel was used for the container and ball of a planet ball mill which

were used for preparation, Fe and occasions nickel and Cr are mainly mixing in

the end of an alloy powder. Furthermore, when Zr and Ti which are easy to

combine with oxygen are used for a raw material, the amount of mixing of the

component of the above-mentioned stainless steel ingredient is increasing. In

the case of No.24, from the XMA analysis result, it called also at the sampling

part, but the presentation was

Sn36.0Cu7.1Zr18.0aluminum9.8Fe19.8Cr5.9nickel2.9Mn0.5.

[0230] From the result of a table 10 and a table 11, by choosing the classes and

ratios of an element other than tin shows that microcrystal size can be made

small, amorphous-ization can be advanced, and the cycle life of a cell can be

developed.

[0231] Example 17 this example carried out the metal lithium pole activity at the electrode and counter electrode which were produced from the end of an amorphous tin alloy powder it prepared by this invention of example 16 grade, used LiBF₄/EC-DMC of electrolytic-solution 1M used for said example 1 for the electrolytic solution, formed the cel in the separator using the microporous polypropylene film with a thickness of 25 microns and the polypropylene nonwoven fabric with a thickness of 70 microns, performed charge and discharge, and measured the maximum electrode capacitance per weight of an electrode material layer.

[0232] The result is shown in the following table 12.

[0233]

[A table 12]

表 12

	合金粉末の元素組成比	電極層重量当たりの最大容量 mAh/g
表10 No.6 (実施例15)	$S_{0.67} Co_{0.1} Fe_{0.23}$	490
実施例 9	$S_{0.66} Co_{0.1}$	520
表10 No.7	$S_{0.66} Co_{0.02} Ni_{0.28}$	280
表10 No.8	$S_{0.664} Co_{0.023} Cu_{0.22}$	420
表10 No.9	$S_{0.664} Co_{0.023} Ti_{0.16}$	470
表10 No.10	$S_{0.664} Co_{0.023} Zr_{0.02}$	410
表10 No.11	$S_{0.664} Co_{0.023} Ni_{0.02}$	470
表10 No.12	$S_{0.664} Co_{0.023} Mo_{0.02}$	470
表10 No.13	$S_{0.664} Co_{0.023} Ag_{0.02}$	440
—	$S_{0.664} Co_{0.023} Ce_{0.02}$	560
表11 No.15 (実施例15)	$S_{0.664} Co_{0.023} Si_{0.02}$	700

[0234] Since the geometric capacity of a graphite is 372 mAh/g extent with the negative-electrode ingredient of the lithium ion battery marketed now and the capacity per weight of the electrode material layer which consists of a graphite is 300 mAh/g extent, it is turned out how the ingredient except No.7 of the above-mentioned table 10 of this invention has high capacity value.

[0235] As reference, the charge-and-discharge curve of No.1 of a table 10, No.2 of a table 10, and the cell of an example 2 was shown in drawing 37, drawing

[0236] Moreover, the charge-and-discharge curve of a cell which used for the negative electrode the metal tin electrode formed by electrolytic plating on copper foil as an example 6 of reference at drawing 40 was shown. In addition, the metal tin electrode used what was produced as follows.

[0237] By the cell of this invention, it turns out that each shows a smooth charge-and-discharge curve as compared with the cell of a plating tin electrode.

[0238] Copper foil with a thickness of 18 micrometers which carried out cleaning washing and which was dried by the acetone and isopropyl alcohol A cathode,

(Electrolysis plated-metal tin electrode: Negative electrode of the cell of drawing 40) At 25 degrees C of solution temperature among the electrolytic solution

which uses a tin plate as an anode, sets between a cathode and an anode to 6cm, and does not add the copper sulfate of the following presentation Stirring,

direct-current electric field were impressed between the cathode and the anode, the cathodic current consistency was made into 10 mA/cm², was energized two

times 20 C/cm, and the layer 102 which consists of metal tin was formed. In addition, the cathode at this time and the electrical potential difference between

anodes were 1V.

[0239] (Electrolytic-solution presentation)

The 1st tin of a sulfuric acid 40 g/l sulfuric acid 60 g/l gelatin 2 g/l solvent used

water.

[0240] In the water solution which dissolved 60 g/l and Na3PO4.12H2O after rinsing, by 60-degree C solution temperature, for 60 seconds, after processing, it rinsed, reduced pressure drying was carried out at 150 degrees C, and the electrode structure was produced.

[0241] The thickness of the electrode material layer which consists of obtained metal tin was 40 micron of **. The X diffraction peak of the obtained deposit was a peak of metal tin, and was a thing which has narrow half peak width and which can be judged to be a crystal phase.

[0242] The obtained above-mentioned electrode structure is used as a cathode. (Expansion assessment by electrochemical insertion desorption with a lithium) 1:1 mixed solutions of the ethylene carbonate and dimethyl carbonate of the 4 lithium borate LiBF4 fluoride of 1M (a mol/liter) are used for the electrolytic solution by using a lithium metal as an anode. Energize by cathodic current consistency 2 mA/cm² for 1.5 hours, and the alloying by lithium metal deposit (insertion reaction) is performed to a cathode. It was eluted to 1.2V (v. s.Li/Li⁺) by 1 mA/cm² (elimination reaction), the increment in the thickness of the ingredient layer of the electrode structure was measured, and the rate of expansion after insertion desorption of a lithium was evaluated.

[0243] A table 13 carries out a metal lithium pole activity at the electrode and counter electrode which were produced in the example of this invention. LiBF₄/EC-DMC of electrolytic-solution 1M used for said example is used for the electrolytic solution. A microporous polypropylene film with a thickness of 25 microns and a polypropylene nonwoven fabric with a thickness of 70 microns are used for a separator. A cel is formed, charge and discharge are performed, the increment in the thickness of an electrode is measured, and the expansion coefficient of the electrode of the example 6 of reference which changed the amorphous tin alloy-powder end of this invention to tin metal powder, and produced it is standardized as 1.0, and is summarized.

[0244] The electrode which consists of the amorphous substance alloy-powder end of this invention is understood that there is little expansion of the thickness direction also by charge and discharge.

[0245]

[A table 13]

表 18

実施例／参考例	膨張率の比
表10 No.1 (実施例16) ／参考例 6	0.30
実施例 2 ／参考例 6	0.41
表10 No.2 ／参考例 6	0.64
表10 No.4 ／参考例 6	0.32
表11 No.19 (実施例16) ／参考例 6	0.28
表10 No.5 ／参考例 6	0.25
参考例 3 ／参考例 6	0.68
実施例 15 ／参考例 6	0.35

[0246]

[Effect of the Invention] According to this invention, in the rechargeable battery using oxidation reaction of a lithium, and the reduction reaction of a lithium ion, as explained above, if a negative electrode repeats a charge-and-discharge cycle, an electrode will expand, current collection ability will fall and the electrode structure to which a charge-and-discharge cycle life can solve the problem of being inelastic will be offered. As a result, the rechargeable battery of a high capacity and a high energy consistency with a gently-sloping discharge curve with a long cycle life can be offered.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the sectional view showing an example of the structure of the electrode structure of this invention typically.

[Drawing 2] It is the outline cross-section block diagram showing an example of the rechargeable battery configuration of this invention.

[Drawing 3] It is the sectional view showing the structure of a monolayer type flat cell.

[Drawing 4] It is the sectional view showing the structure of a spiral type cylindrical cell.

[Drawing 5] It is drawing showing the X diffraction chart after vibration mill processing of the example 3 of this invention.

[Drawing 6] It is drawing showing the X diffraction chart after example 4 vibration-mill processing of this invention.

[Drawing 7] It is drawing showing the particle size distribution in the end of an amorphous Sn-Co alloy powder prepared in the example 4 of this invention.

[Drawing 8] It is drawing showing the X diffraction chart after vibration mill processing of the example 7 of this invention.

[Drawing 9] It is drawing showing the X diffraction chart after vibration mill processing of the example 8 of this invention.

[Drawing 10] It is drawing showing the X diffraction chart after gas atomization processing of the example 3 of reference.

[Drawing 11] It is drawing showing the X diffraction chart after vibration mill processing of the example 4 of reference.

[Drawing 12] It is drawing showing the X diffraction chart after vibration mill processing of the example 9 of this invention, and an example 4.

[Drawing 13] It is drawing showing the X diffraction chart after planet ball mill processing of the example 10 of this invention, and an example 11.

[Drawing 14] It is drawing showing the X diffraction chart after grinding processing (amorphous-izing) of the examples 12-15 of this invention.

[Drawing 15] It is drawing showing IC charge-and-discharge cycle life of the lithium secondary battery of the examples 12-15 of this invention.

[Drawing 16] It is drawing showing the X diffraction chart mill processing before and after processing for the ingredient of No.1 of the example 16 of this invention.

[Drawing 17] It is drawing showing the X diffraction chart mill processing before and after processing for the ingredient of No.2 of the example 16 of this invention.

[Drawing 18] It is drawing showing the X diffraction chart mill processing before

and after processing for the ingredient of No.3 of the example 16 of this invention.

[Drawing 19] It is drawing showing the X diffraction chart mill processing before and after processing for the ingredient of No.4 of the example 16 of this invention.

[Drawing 20] It is drawing showing the X diffraction chart mill processing before and after processing for the ingredient of No.5 of the example 16 of this invention.

[Drawing 21] It is drawing showing the X diffraction chart after mill processing for the ingredient of No.7 of the example 16 of this invention.

[Drawing 22] It is drawing showing the X diffraction chart after mill processing for the ingredient of No.8 of the example 16 of this invention.

[Drawing 23] It is drawing showing the X diffraction chart after mill processing for the ingredient of No.9 of the example 16 of this invention.

[Drawing 24] It is drawing showing the X diffraction chart after mill processing for the ingredient of No.11 of the example 16 of this invention.

[Drawing 25] It is drawing showing the X diffraction chart mill processing before and after processing for the ingredient of No.16 of the example 16 of this invention.

[Drawing 26] It is drawing showing the X diffraction chart mill processing before and after processing for the ingredient of No.17 of the example 16 of this invention.

[Drawing 27] It is drawing showing the X diffraction chart mill processing before and after processing for the ingredient of No.18 of the example 16 of this invention.

[Drawing 28] It is drawing showing the X diffraction chart after mill processing for the ingredient of No.20 of the example 16 of this invention.

[Drawing 29] It is drawing showing the X diffraction chart after mill processing for the ingredient of No.21 of the example 16 of this invention.

[Drawing 30] It is drawing showing the X diffraction chart after mill processing for the ingredient of No.22 of the example 16 of this invention.

[Drawing 31] It is drawing showing the X diffraction chart after mill processing for the ingredient of No.24 of the example 16 of this invention.

[Drawing 32] It is drawing showing the X diffraction chart after mill processing for the ingredient of No.25 of the example 16 of this invention.

[Drawing 33] It is drawing showing the X diffraction chart after mill processing for the ingredient of No.26 of the example 16 of this invention.

[Drawing 34] It is drawing showing the X diffraction chart after mill processing for the ingredient of No.27 of the example 16 of this invention.

[Drawing 35] It is drawing showing the X diffraction chart after mill processing for the ingredient of No.28 of the example 16 of this invention.

[Drawing 36] It is drawing showing the X diffraction chart after mill processing for the ingredient of No.29 of the example 16 of this invention.

[Drawing 37] It is drawing showing the charge-and-discharge curve of the cell of No.1 of the table 10 of the example 16 of this invention.

[Drawing 38] It is drawing showing the charge-and-discharge curve of the cell of No.2 of the table 10 of the example 16 of this invention.

[Drawing 39] It is drawing showing the charge-and-discharge curve of the cell of the example 2 of this invention.

[Drawing 40] It is drawing showing the charge-and-discharge curve of the cell of the example 6 of reference.

[Drawing 41] It is the enlarged drawing of the X diffraction chart of the example 12 of drawing 14.

[Drawing 42] It is the enlarged drawing of the X diffraction chart of the example 13 of drawing 14.

[Drawing 43] It is the enlarged drawing of the X diffraction chart of the example 14 of drawing 14.

[Drawing 44] It is the enlarged drawing of the X diffraction chart of the example 15 of drawing 14.

[Drawing 45] It is the enlarged drawing of the X diffraction chart of the example 959716/D/1

10 of drawing 13 .

[Drawing 46] It is the enlarged drawing of the X diffraction chart of the example

11 of drawing 13 .

[Description of Notations]

100 Charge Collector

101 Electrode Material Layer

102 Electrode Structure

103 Amorphous Alloy Particle

104 Electric Conduction Nominal Member

105 Binder

202, 301, 403 Negative electrode

203, 303, 406 Positive electrode

204, 302, 407 Ion conductor

205 Negative-Electrode Terminal

206 Positive-Electrode Terminal

207 Battery Case (Housing)

304 Negative-Electrode Cap

305 Positive-Electrode Can

306 410 Gasket

401	Negative-Electrode	Charge	Collector
402	Negative-Electrode		Layer
404	Positive-Electrode	Charge	Collector
405	Positive-Electrode		Layer
408	Negative-Electrode		Can
409	Positive-Electrode		Cap
411	Electric	Insulating	Plate
412	Negative-Electrode		Lead
413	Positive-Electrode		Lead
414	Relief Valve		

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-311681

(P2000-311681A)

(43)公開日 平成12年11月7日 (2000.11.7)

(51)Int.Cl.⁷

H 01 M 4/38
4/02
4/04
4/62
10/40

識別記号

F I

H 01 M 4/38
4/02
4/04
4/62
10/40

テ-マ-ト (参考)

Z 5 H 0 0 3
D 5 H 0 1 4
A 5 H 0 2 9
Z
Z

審査請求 有 請求項の数58 O.L (全 47 頁)

(21)出願番号

特願平11-261516

(71)出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(22)出願日

平成11年9月16日 (1999.9.16)

(72)発明者 川上 総一郎

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(31)優先権主張番号 特願平10-282087

(72)発明者 浅尾 昌也

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(32)優先日 平成10年9月18日 (1998.9.18)

(74)代理人 100069017

弁理士 渡辺 徳廣

(33)優先権主張国 日本 (JP)

(31)優先権主張番号 特願平11-50471

(32)優先日 平成11年2月26日 (1999.2.26)

(33)優先権主張国 日本 (JP)

最終頁に続く

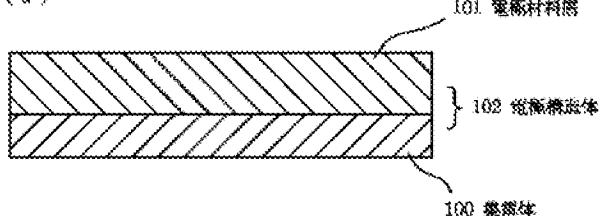
(54)【発明の名称】 二次電池用負極電極材、電極構造体、二次電池、及びこれらの製造方法

(57)【要約】

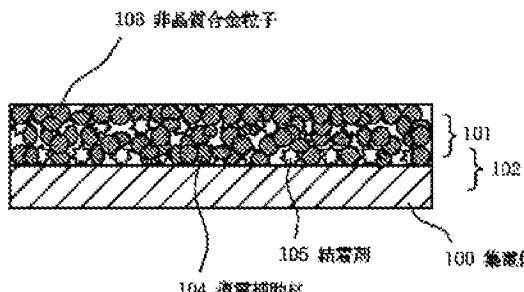
【課題】 サイクル寿命が長く、かつ、高容量、エネルギー密度の高い、リチウム二次電池に寄与する電極構造体を提供する。

【解決手段】 集電体100と、非化学量論比組成の非晶質Sn・A・X合金を主成分とした粒子103を含有するリチウム二次電池用負極電極材料層101とから構成され電極構造体。(上記式中、Aは、遷移金属の少なくとも一種を示し、Xは、O、F、N、Mg、Ba、Sr、Ca、La、Ce、Si、Ge、C、P、B、Bi、Sb、Al、In、S、Se、Te及びZnから成る群から選ばれた少なくとも一種を示す。ただし、Xは、含有されていなくてもよい。また、上記式の各原子の原子数において、Sn/(Sn+A+X)=2.0~8.0原子%の関係を持つ。)

(a)



(b)



【特許請求の範囲】

【請求項1】 非化学量論比組成の非晶質Sn・A・X合金を主成分とした粒子を含有するリチウム二次電池用負極電極材。（上記式中、Aは、遷移金属の少なくとも一種を示し、Xは、O、F、N、Mg、Ba、Sr、Ca、La、Ce、Si、Ge、C、P、B、Bi、Sb、Al、In、S、Se、Te及びZnから成る群から選ばれた少なくとも一種を示す。ただし、Xは、含有されていなくてもよい。また、上記式の各原子の原子数において、 $Sn / (Sn + A + X) = 20 \sim 80$ 原子%の関係を持つ。）

【請求項2】 前記非晶質合金は、Cu K α 線のX線回折 $2\theta = 25^\circ \sim 50^\circ$ の範囲に現れるピークの半値幅が 0.2° 以上である請求項1記載の電極材。

【請求項3】 前記非晶質合金は、Cu K α 線のX線回折 $2\theta = 25^\circ \sim 50^\circ$ の範囲に現れるピークの半値幅が 0.5° 以上である請求項1記載の電極材。

【請求項4】 前記非晶質合金は、Cu K α 線のX線回折 $2\theta = 25^\circ \sim 50^\circ$ の範囲に現れるピークの半値幅が 1.0° 以上である請求項1記載の電極材。

【請求項5】 前記非晶質合金は、Cu K α 線のX線回折 $2\theta = 40^\circ \sim 50^\circ$ の範囲に現れるピークの半値幅が 0.5° 以上である請求項1記載の電極材。

【請求項6】 前記非晶質合金は、Cu K α 線のX線回折 $2\theta = 40^\circ \sim 50^\circ$ の範囲に現れるピークの半値幅が 1.0° 以上である請求項1記載の電極材。

【請求項7】 前記合金粒子のX線回折分析から計算される結晶子の大きさが500Å以下である請求項1記載の電極材。

【請求項8】 前記合金粒子のX線回折分析から計算される結晶子の大きさが200Å以下である請求項5記載の電極体。

【請求項9】 前記合金粒子のX線回折分析から計算される結晶子の大きさが100Å以下である請求項6記載の電極体。

【請求項10】 前記粒子の平均粒子径が $0.5 \sim 20$ μmである請求項1記載の電極材。

【請求項11】 前記粒子中の前記合金の含有量が30重量%以上である請求項1記載の電極材。

【請求項12】 さらに、結着剤として水溶性高分子材料を含有した請求項1記載の電極材。

【請求項13】 前記結着剤の含有量が1～10重量%である請求項12記載の電極材。

【請求項14】 前記粒子の含有量が80～100重量%である請求項1記載の電極材。

【請求項15】 前記遷移金属元素は、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Mo、Tc、Ru、Rh、Pd、Ag、Ir、Pt、Au、Ti、V、Y、Sc、Zr、Nb、Hf、Ta、Wから選択される請求項1記載の電極材。

【請求項16】 さらに、前記合金粒子中に含有する酸素元素の含有量が0.05重量%以上5重量%以下である請求項1記載の電極材。

【請求項17】 さらに、前記合金粒子中に含有する酸素元素の含有量が0.1重量以上3重量%以下である請求項1記載の電極材。

【請求項18】 さらに、前記合金粒子中に含有するフッ素元素の含有量が5重量%以下である請求項1記載の電極材。

【請求項19】 さらに、前記合金粒子中に含有するフッ素元素の含有量が3重量%以下である請求項1記載の電極材。

【請求項20】 前記粒子中に含有する酸素の含有量が0.05～5重量%である請求項1記載の電極材。

【請求項21】 前記粒子中に含有するフッ素原子の含有量が5重量%以下である請求項1記載の電極材。

【請求項22】 前記合金は、炭素を含有した合金である請求項1記載の電極材。

【請求項23】 前記合金は、Pb、Bi、Al、Ga、In、Tl、Zn、Be、Mg、Ca及びSrから成るグループ1、希土類金属元素から成るグループ2、並びにメタロイド元素から成るグループ3から成る3グループの中から選択される一元素を少なくとも含有する請求項1記載の電極材。

【請求項24】 前記合金は、Pb、Bi、Al、Ga、In、Tl、Zn、Be、Mg、Ca及びSrから成るグループ1、希土類金属元素から成るグループ2、並びにメタロイド元素から成るグループ3から成る3グループの中から選択される二元素を含有する請求項23記載の電極材。

【請求項25】 前記合金は、Pb、Bi、Al、Ga、In、Tl、Zn、Be、Mg、Ca及びSrから成るグループ1、希土類金属元素から成るグループ2、並びにメタロイド元素から成るグループ3から成る3グループの中から選択される三元素を少なくとも含有する請求項23記載の電極材。

【請求項26】 前記合金は、Pb、Bi、Al、Ga、In、Tl、Zn、Be、Mg、Ca及びSrから成るグループ1から選択された一元素と、希土類金属元素から成るグループ2から選択された一元素と、を少なくとも含有している請求項23記載の電極材。

【請求項27】 前記合金は、Pb、Bi、Al、Ga、In、Tl、Zn、Be、Mg、Ca及びSrから成るグループ1から選択される一元素と、メタロイド元素から成るグループ3から選択される一元素と、を少なくとも含有している請求項23記載の電極材。

【請求項28】 前記合金は、メタロイド元素から成るグループ3から選択される一元素と、希土類金属元素から成るグループ2から選択される一元素と、を少なくとも含有している請求項23記載の電極材。

【請求項29】 前記合金は、Pb, Bi, Al, Ga, In, Ti, Zn, Be, Mg, Ca及びSrから成るグループ1から選択された一元素、希土類金属元素から成るグループ2から選択された一元素、並びにメタロイド元素から成るグループ3から選択された一元素を少なくとも含有する請求項23記載の電極材。

【請求項30】 前記希土類金属元素は、La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Luから選択される請求項23記載の電極材。

【請求項31】 前記メタロイド元素は、B, C, Si, P, Ge, As, Se, Sb, Teから選択される請求項23記載の電極材。

【請求項32】 前記合金は、Si, Ge, Al, Zn, Ca, La及びMgから成るグループから選択される一元素と、Co, Ni, Fe, Cr及びCuから成るグループから選択される一元素を含有している請求項1記載の電極材。

【請求項33】 前記合金は、Si, Ge, Al, Zn, Ca, La及びMgから成るグループから選択される一元素と、Co, Ni, Fe, Cr及びCuから成るグループから選択される一元素と、C, B及びPから成るグループから選択される一元素を含有している請求項1記載の電極材。

【請求項34】 前記合金粒子の平均粒径は0.5ミクロン以上2.0ミクロン以下である請求項1記載の電極材。

【請求項35】 前記合金粒子の平均粒径は0.5ミクロン以上1.0ミクロン以下である請求項1記載の電極材。

【請求項36】 前記合金粒子の比表面積は1m²/g以上である請求項1記載の電極材。

【請求項37】 前記合金粒子の比表面積は5m²/g以上である請求項1記載の電極材。

【請求項38】 前記合金が、Li元素を2原子%以上30原子%以下含有する請求項1記載の電極材。

【請求項39】 前記合金は、N及びSから選択される一種類以上の元素を1%以上30%以下含有している請求項1記載の電極材。

【請求項40】 前記請求項1乃至39のいずれかに記載の電極材及び電気化学反応でリチウムと合金化しない材料から成る集電体とから構成された電極構造体。

【請求項41】 前記電極材が集電体上に形成されている請求項40記載の電極構造体。

【請求項42】 前記電極構造体中の前記合金含有量が2.5重量%以上である請求項40記載の電極構造体。

【請求項43】 前記粒子中の前記合金の含有量が3.0重量%以上である請求項40記載の電極構造体。

【請求項44】 前記電極構造体が、前記電極材と結合剤から成る電極材料層と、集電体とから構成されている

請求項40記載の電極構造体。

【請求項45】 前記電極構造体が、前記電極材と導電補助材と結合剤から成る電極材料層と、集電体とから構成されている請求項40記載の電極構造体。

【請求項46】 前記結合剤が、水溶性有機高分子材料から成る請求項44または45記載の電極構造体。

【請求項47】 前記請求項40乃至46のいずれかに記載の電極構造体を用いた負極、電解質及び正極を具備し、リチウムの酸化反応及びリチウムイオンの還元反応を利用した二次電池。

【請求項48】 前記正極は、充放電反応によるリチウムイオンのインターラートまたはデインターラートするリチウム元素含有の物質より成る請求項47記載の二次電池。

【請求項49】 前記正極は、充放電反応によるリチウムイオンのインターラート機能及びデインターラート機能を有し、非晶質相を有する正極活性物質材料によって構成されている請求項48記載の二次電池。

【請求項50】 前記正極活性物質材料は、非晶質金属酸化物を含む材料である請求項49記載の二次電池。

【請求項51】 リチウム二次電池用の電極構造体の製造方法において、前記請求項1乃至39のいずれかに記載の電極材を集電体上に配する工程を有することを特徴とする電極構造体の製造方法。

【請求項52】 プレス成形処理を用いて、前記電極材を前記集電体上に配する工程を有する請求項51に記載の電極構造体の製造方法。

【請求項53】 前記電極材に結合剤、必要に応じて溶媒を混合してペーストを調製した後、該ペーストを前記集電体上に配する工程を有する請求項51記載の電極構造体の製造方法。

【請求項54】 前記結合剤が、水溶性有機高分子材料から成る請求項53記載の電極構造体の製造方法。

【請求項55】 負極、電解質、正極を具備し、リチウムの酸化反応及びリチウムイオンの還元反応を利用する二次電池の製造方法において、前記負極として請求項1乃至39のいずれかに記載の電極材を集電体上に配した電極構造体を用い、該電極構造体と前記正極とを前記電解質を介して対向配置する工程を有することを特徴とする二次電池の製造方法。

【請求項56】 プレス成形法によって、前記電極材を前記集電体上に配する工程を有する請求項55に記載の二次電池の製造方法。

【請求項57】 前記電極材に結合剤、必要に応じて溶媒を混合してペーストを調製した後、該ペーストを前記集電体上に配する工程を有する請求項55記載の二次電池の製造方法。

【請求項58】 前記結合剤が、水溶性有機高分子材料から成る請求項57記載の二次電池の製造方法。

【別明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、二次電池用負極電極材、電極構造体、リチウムの酸化反応及びリチウムイオンの還元反応を利用したリチウム二次電池及びこれらの製造方法に関する。より詳細には、本発明は高容量でサイクル寿命の長い、二次電池用負極電極材、それを用いた電極構造体と二次電池及びこれらの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】最近、大気中に含まれるCO₂ガス量が増加しつつある為、室温効果により地球の温暖化が生じる可能性が指摘されている。火力発電所は化石燃料などを燃焼させて得られる熱エネルギーを電気エネルギーに変換しているが、燃焼によりCO₂ガスを多量に排出するためあらたな火力発電所は、建設することが難しくなって来ている。したがって、火力発電所などの発電機にて作られた電力の有効利用として、余剰電力である夜間電力を一般家庭に設置した二次電池に蓄えて、これを電力消費量が多い昼間に使用して負荷を平準化する。いわゆるロードレベリングが提案されつつある。

【0003】また、CO_x、NO_x、炭化水素などを含む大気汚染にかかわる物質を排出しないという特徴とを有する電気自動車用途では、高エネルギー密度の二次電池の開発が期待されている。さらに、ブック型パソコンやコンピュータ、ワードプロセッサー、ビデオカメラ及び携帯電話等のポータブル機器の電源用途では、小型・軽量で高性能な二次電池の開発が急務になっている。

【0004】このような小型・軽量で高性能な二次電池としては、充電時の反応で、リチウムイオンを隔離からデインターカレートするリチウムインターフレーチャン化合物を正極物質に、リチウムイオンを炭素原子で形成される六員環網状平面の隔離にインターフレーチャンできるグラファイトに代表されるカーボン材料を負極物質に用いたロッキングチャーフのいわゆる“リチウムイオン電池”的開発が進み、一部実用化されつつある。

【0005】しかし、この“リチウムイオン電池”では、カーボン材料で構成される負極は理論的には炭素原子当たり最大1/6のリチウム原子しかインターフレーチャンできないため、金属リチウムを負極物質に使用したときのリチウム一次電池に匹敵する高エネルギー密度の二次電池は実現できない。もし、充電時に“リチウムイオン電池”的カーボンからなる負極に理論量以上のリチウム量をインターフレーチャンしようとした場合あるいは高電流密度の条件で充電した場合には、カーボン負極表面にリチウム金属がデンダライト(樹枝)状に成長し、最終的に充放電サイクルの繰り返しで負極と正極間の内部短絡に至る可能性がありグラファイト負極の理論容量を越える“リチウムイオン電池”では十分なサイクル寿命が得られない。

【0006】一方、金属リチウムを負極に用いる高容量

のリチウム二次電池が高エネルギー密度を示す二次電池として注目されているが、実用化に至っていない。その理由は、充放電のサイクル寿命が極めて短いためである。充放電のサイクル寿命が極めて短い主原因としては、金属リチウムが電解液中の水分などの不純物や有機溶媒と反応して絶縁膜が形成されたり、金属リチウム表面が平坦でなく電界が集中する箇所があり、これが原因で充放電の繰り返しによってリチウム金属がデンダライト状に成長し、負極と正極間の内部短絡を引き起こし寿命に至ることにあると、考えられている。

【0007】また、上述のリチウムのデンダライトが成長して負極と正極が短絡状態となった場合、電池の持つエネルギーがその短絡部において短時間に消費されるため、電池が発熱したり、電解液の溶媒が熱により分解してガスを発生し、電池内の内圧が高またりすることがある。いずれにしても、デンダライトの成長により、短絡による電池の損傷や寿命低下が引き起こされ易くなる。

【0008】上述の金属リチウム負極を用いた二次電池の問題点である、金属リチウムと電解液中の水分や有機溶媒との反応進行を抑えるために、負極にリチウムとアルミニウムなどからなるリチウム合金を用いる方法が提案されている。しかしながら、この場合、リチウム合金が硬いためにスパイラル状に巻くことができないのでスパイラル円筒形電池の作製ができないこと、サイクル寿命が充分に伸びないこと、金属リチウムを負極に用いた電池に匹敵するエネルギー密度は充分に得られないこと、などの理由から、広範囲な実用化には至っていないのが現状である。

【0009】この他、充電時にリチウムと合金を形成する金属として、前記のアルミニウムや、カドミウム、インジウム、スズ、アンチモン、錫、ビスマス等が挙げられており、これら金属や、これら金属からなる合金、及び、これら金属とリチウムの合金を負極に用いた二次電池が、特開平8-64239号公報、特開平3-62464号公報、特開平2-12768号公報、特開昭62-113366号公報、特開昭62-15761号公報、特開昭62-93866号公報、特開昭54-78434号公報に開示されている。

【0010】しかし、これら公開公報に記載の二次電池では負極の形状を明示しておらず、また上記合金材料を一般的な形状である箱状を含む板状部材として二次電池(リチウムを活性物質とした二次電池)の負極として用いた場合、電極材料層における電池反応に寄与する部分の表面積が小さく、大電流での充放電が困難である。

【0011】更に、上記合金材料を負極として用いた二次電池では、充電時のリチウムとの合金化による体積膨張、放出時に収縮が起こり、この体積変化が大きく、電極が歪みを受けて亀裂が入る。そして、充放電サイクルを繰り返すと微粉化が起こり、電極のインピーダンスが

上昇し、電池サイクル寿命の低下を招くという問題があるために実用化には至っていないのが現状である。

【0012】一方、8TH INTERNATIONAL MEETING ON LITHIUM BATTERIES EXTENDED ABSTRACTS WED-2 (P 69~72)において、直徑0.07 mmの銅ワイヤーに、電気化学的に、スズ、もしくは合金を堆積させることで、粒子サイズの細かい(200~400 nm)層を形成することができ、堆積層の厚みを薄く(約3 μm)した電極とリチウムを対極にした電池で、充放電サイクル寿命が向上すると報告されている。

【0013】上記文献では、0.25 mA/cm²の電流密度で、1.7 Li/Sn (スズ1原子当たり1.7個のLiと合金化する)まで充電し、0.9 V vs Li⁺までの放電を繰り返した評価において、直徑1.0 mmの銅線の集電体上に同様にスズ合金を堆積させて得られた粒子サイズ(粒径)が2000~4000 nmの電極に対して、200~400 nmのスズ粒子の電極が約4倍、Sn_{0.91}Ag_{0.09}合金電極が約9倍、Sn_{0.72}Sn_{0.28}合金電極が約11倍寿命が向上すると報告されている。

【0014】しかし、上記文献は、対極にリチウムを用いて評価されたもので、実際の電池形態での結果は報告されておらず、また、前記のようなサイズの粒子からなる電極は、直徑0.07 mmの銅線の集電体上に堆積させて作製したものであり、実用的な電極形態のものではない。また、上述したように、直徑1.0 mmといった広い面積の領域上に同様の方法でスズ合金を堆積させた場合粒子サイズ(粒径)が2000~4000 nmである層が形成されるが電池としての寿命が著しく低下している。

【0015】特開平5-190171号公報、特開平5-47381号公報、特開昭63-114057号公報、特開昭63-13264号公報では、各種リチウム合金を使用した電池において、及び特開平5-234585号公報ではリチウム表面にリチウムと金属間化合物を生成しにくい金属粉を一様に負極に付着させデンドライトの析出を抑制し、充電効率を高めサイクル寿命を向上させた電池が開示されている。しかし、いずれも負極の寿命を飛躍的に伸ばす決定的な方法となり得ていない。

【0016】特開昭63-13267号公報では、板状のアルミニウム合金を主な例とした非晶質合金とリチウムとを電気化学的に合金化したりチウム合金を負極に用いた、充放電特性の優れたリチウム二次電池が開示されているが、高容量を維持し、かつ実用領域のサイクル寿命の電池は実現できていない。

【0017】また、特開平10-223221号公報では、Al, Ge, Pb, Si, Sn, Znの元素の低結晶または非晶質の金属間化合物を負極に用いた、高容量

でサイクル特性に優れた二次電池が開示されているが、金属間化合物の低結晶化または非晶質化は困難であり、高容量で且つ長サイクル寿命の電池は実現できていない。

【0018】このように、リチウム二次電池(以後充放電によるリチウムの酸化反応及びリチウムイオンの還元反応を利用した二次電池を、カーボン材料を負極に用いる“リチウムイオン電池”も含めて、リチウム二次電池と呼ぶこととする)では、エネルギー密度の増大やサイクル寿命の長寿命化が大きな課題となっている。

【0019】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであり、特にリチウムの酸化反応及びリチウムイオンの還元反応を利用した二次電池に有用な二次電池用負極電極材および電極構造体、サイクル寿命が長い、高エネルギー密度の二次電池及びこれらの製造方法を提供することを目的とする。

【0020】

【課題を解決するための手段】本発明のリチウム二次電池用負極電極材は、非化学量論比組成の非晶質Sn·A·X合金を主成分とした粒子を含有することを特徴とするものである。(上記式中、Aは、遷移金属の少なくとも一種を示し、Xは、O, F, N, Mg, Ba, Sr, Ca, La, Ce, Si, Ge, C, P, B, Bi, Sb, Al, In, S, Se, Te及びZnから成る群から選ばれた少なくとも一種を示す。ただし、Xは、含有されていなくてもよい。また、上記式の各原子の原子数において、Sn/(Sn+A+X)=20~80原子%の関係を持つ。)

【0021】上記記載の「非化学量論比組成の合金」は、二種以上の金属元素が簡単な整数比で結合していない合金のことである。この「非化学量論比組成の合金」は、二種以上の金属元素が簡単な整数比で結合している金属間化合物とは、相違するものである。より具体的には、既に周知となっている金属間化合物(規則的な原子配列を有し構成金属とは全く異なる結晶構造を取る)の元素組成、即ち二種以上の金属元素が簡単な整数比で結合している構造式で表される組成(化学量論組成)、からずれた組成を本発明では「非化学量論組成」と呼称する。

【0022】本発明の電極構造体は、前記リチウム二次電池用負極電極材及び電気化学反応でリチウムと合金化しない材料から成る集電体とから構成されたことを特徴とするものである。

【0023】本発明の二次電池は、前記電極構造体の負極と電解質とリチウムイオンのインターラート物質である正極とから構成されたことを特徴とするものである。

【0024】本発明の電極構造体の製造方法は、リチウム二次電池用の電極構造体の製造方法において、前記二

次電池用負極電極材を集電体上に配する工程を有することを特徴とするものである。

【0025】本発明の二次電池の製造方法は、負極、電解質、正極を具備し、リチウムの酸化反応及びリチウムイオンの還元反応を利用する二次電池の製造方法であつて、前記負極として前記二次電池用負極電極材を集電体上に配した電極構造体を用い、該電極構造体と前記正極とを前記電解質を介して対向配置する工程を有することを特徴とするものである。

【0026】以下、本発明を具体的に説明する。本発明の二次電池用負極電極材（以下、電極材と略記する。）は、非化学量論比組成の非晶質Sn・A・X合金を生成分とした粒子を含有する材料からなることが好ましい。

【0027】非晶質Sn・A・X合金において、Aは、遷移金属の少なくとも一種を示し、Xは、O、F、N、Mg、Ba、Sr、Ca、La、Ce、Si、Ge、C、P、B、Bi、Sb、Al、In、S、Se、Te及びZnから成る群から選ばれた少なくとも一種を示す。ただし、Xは含有されていても、あるいは含有されていなくてもよい。また、上記式の各原子の原子数において、合金中の全元素（スズ原子とA原子とX原子の合計）の原子の数に対するスズ原子の数の割合がSn/（Sn+A+X）=20～80原子%の關係を持つのが好ましい。

【0028】前記非晶質合金は、CuK α 線のX線回折20=25°～50°の範囲に現れるピークの半値幅が0.2°以上、好ましくは0.5°以上、さらに好ましくは1.0°以上であることが望ましい。

【0029】また、前記非晶質合金は、CuK α 線のX線回折20=40°～50°の範囲に現れるピークの半値幅が0.5°以上、好ましくは1.0°以上であることが望ましい。

【0030】前記合金粒子のX線回折分析から計算される結晶子の大きさが500Å以下、好ましくは200Å以下、さらに好ましくは100Å以下であることが望ましい。前記粒子の平均粒子径が0.5～20μmであることが好ましく、0.5～10μmであることがより好ましい。

【0031】前記粒子中の前記合金の含有量が30重量%以上であることが好ましい。さらに、電極材には、結着剤として水溶性高分子材料を含有するものとすることができます。前記結着剤の含有量が1～10重量%であることが好ましい。

【0032】電極材中の前記粒子の含有量が80～100重量%であることが好ましい。

【0033】前記遷移金属元素は、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Mo、Tc、Ru、Rh、Pd、Ag、Ir、Pt、Au、Ti、V、Y、Sc、Zr、Nb、Hf、Ta、Wから選択されることが好ましい。

【0034】前記合金粒子には、少量元素として酸素元

素もしくはフッ素元素または酸素元素及びフッ素元素を含有させても良い。前記合金粒子中に含有する酸素元素の含有量が0.05重量%以上5重量%以下、好ましくは0.1重量%以上3重量%以下であるのが望ましい。

【0035】さらに、前記合金粒子中に含有するフッ素元素の含有量が5重量%以下、好ましくは3重量%以下であるのが望ましい。また、前記粒子中に含有する酸素の含有量が0.05～5重量%であることが好ましい。また、前記粒子中に含有するフッ素原子の含有量が5重量%以下であることが好ましい。

【0036】前記合金は、炭素を含有した合金であることが好ましい。前記合金は、Pb、Bi、Al、Ga、In、Tl、Zn、Be、Mg、Ca及びSrから成るグループ1、希土類金属元素から成るグループ2、並びにメタロイド元素から成るグループ3から成る3グループの中から選択される一元素を少なくとも含有するものとすることができる。

【0037】前記メタロイド元素は、B、C、Si、P、Ge、As、Se、Sb、Teから選択されるものが好ましい。

【0038】前記希土類金属元素は、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Luから選択されるものが好ましい。

【0039】前記合金は、Pb、Bi、Al、Ga、In、Tl、Zn、Be、Mg、Ca及びSrから成るグループ1、希土類金属元素から成るグループ2、並びにメタロイド元素から成るグループ3から成る3グループの中から選択される二元素を含有するものとすることができます。

【0040】前記合金は、Pb、Bi、Al、Ga、In、Tl、Zn、Be、Mg、Ca及びSrから成るグループ1から選択される一元素と、希土類金属元素から成るグループ2から選択される一元素と、を少なくとも含有しているものとすることができます。

【0041】前記合金は、Pb、Bi、Al、Ga、In、Tl、Zn、Be、Mg、Ca及びSrから成るグループ1から選択される一元素と、メタロイド元素から成るグループ3から選択される一元素と、を少なくとも含有しているものとすることができます。

【0042】前記合金は、メタロイド元素から成るグループ3から選択される一元素と、希土類金属元素から成るグループ2から選択される一元素と、を少なくとも含有しているものとすることができます。

【0043】前記合金は、Pb、Bi、Al、Ga、In、Tl、Zn、Be、Mg、Ca及びSrから成るグループ1、希土類金属元素から成るグループ2、並びにメタロイド元素から成るグループ3から成る3グループの中から選択される三元素を少なくとも含有するものとすることができます。

【0044】前記合金は、Pb、Bi、Al、Ga、In

n, Ti, Zn, Be, Mg, Ca及びSrから成るグループ1から選択された一元素、希土類金属元素から成るグループ2から選択された一元素、並びにメタロイド元素から成るグループ3から選択された一元素を少なくとも含有するものとすることができる。

【0045】前記合金は、Si, Ge, Al, Zn, Ca, La及びMgから成るグループから選択される一元素と、Co, Ni, Fe, Cr及びCuから成るグループから選択される一元素を含有しているものとすることができる。

【0046】前記合金は、Si, Ge, Al, Zn, Ca, La及びMgから成るグループから選択される一元素と、Co, Ni, Fe, Cr及びCuから成るグループから選択される一元素と、C, B及びPから成るグループから選択される一元素を含有しているものとすることができる。

【0047】前記合金粒子の平均粒径は0.5ミクロン以上20ミクロン以下、好ましくは1ミクロン以上10ミクロン以下であるのが望ましい。前記合金粒子の比表面積は1m²/g以上、好ましくは5m²/g以上であるのが望ましい。前記合金が、Li元素を2原子%以上30原子%以下含有するのが好ましい。前記合金は、N及びSから選択される一種類以上の元素を1%以上30%以下含有しているものとすることができる。

【0048】次に、本発明の電極構造体は、前記電極材及び電気化学反応でリチウムと合金化しない材料から成る集電体とから構成される。

【0049】前記電極材が集電体上に形成されているのが好ましい。前記電極構造体中の前記合金含有量が25重量%以上であるのが好ましい。前記粒子中の前記合金の含有量が30重量%以上であるのが好ましい。前記電極材が前記粒子の接着剤として水溶性有機高分子材料を含有しているのが好ましい。

【0050】次に、本発明の二次電池は、上記の電極構造体を用いた負極、電解質、正極を具備し、リチウムの酸化反応及びリチウムイオンの還元反応を利用した二次電池である。

【0051】前記正極は、充放電反応によるリチウムイオンのインターラート機能及びリチウムイオンのディンターラート機能を有し、非晶質相を有する正極活性材によつて構成されているのが好ましい。前記正極活性材は、非晶質金属炭化物を含む材料であるのが好ましい。

【0052】次に、本発明の電極構造体の製造方法は、上記の電極材を集電体上に配する工程を有することを特徴とする。

【0053】プレス成形法によって、前記電極材を前記集電体上に形成する工程を有するのが好ましい。前記電極材に接着剤を混合し、必要に応じて溶媒を添加してペーストを調製した後、該ペーストを前記集電体上に配す

る工程を有するのが好ましい。

【0054】次に、本発明の二次電池の製造方法は、負極、電解質、正極を具備し、リチウムの酸化反応及びリチウムイオンの還元反応を利用する二次電池の製造方法であつて、前記負極として上記の電極材を集電体上に配した電極構造体を用い、該電極構造体と前記正極とを前記電解質を介して対向配置する工程を有することを特徴とする。

【0055】プレス成形法によって、前記電極材を前記集電体上に形成する工程を有するのが好ましい。前記電極材をペースト状に成形した後、該ペーストを前記集電体上に配する工程を有するのが好ましい。

【0056】

【発明の実施の形態】本発明者らは、電気化学反応でリチウムの酸化反応及びリチウムイオンの還元反応を利用した二次電池において、負極に、少なくとも充電時の電気化学反応でリチウムと合金化する、非化学量論比組成の非晶質Sn・A・X合金を主成分とした粒子（以下、「非晶質合金粒子」と記す）を含有する電極材を用いた電極構造体を使用することで、高容量で長寿命のリチウム二次電池を提供できることを見出した。

【0057】（電極構造体）図1は、本発明の電気化学反応でリチウムと合金化する、非化学量論比組成の非晶質合金粒子を含有する電極材を用いた電極構造体102の断面を模式的に示す概念図である。図1(a)は集電体100上に、上記のリチウムと合金化する非晶質合金粒子を含有する電極材料層101が設けられた電極構造体102を示す。図1(b)は、非晶質合金粒子を含有する電極材料層101が設けられた電極構造体102が、粉末状の電気化学反応でリチウムと合金化する非化学量論比組成の非晶質合金粒子103と導電補助材104と接着剤105から構成されていることを示している。尚、同図では、集電体100の片面のみに電極材料層101が設けられているが、電池の形態によっては集電体100の両面に設けることができる。

【0058】負極が電気化学反応でリチウムとの合金を形成する非化学量論比組成の非晶質合金粒子から形成されていることで、粒子間にスキマ（空間）ができ、充電時の非晶質合金粒子の膨張が許容できる空間が確保されるため、電極の破壊が抑制される。さらにこの非晶質合金粒子が、非晶質相を有することで、リチウムとの合金化時に体積膨張が低減できる。そのため、リチウム二次電池の負極に用いた場合は充放電での負極の電極材料層の膨張収縮が少なく、充放電サイクルの繰り返しによつても性能低下が少ない二次電池を達成することが可能になる。仮に負極が電気化学反応でリチウムとの合金を形成する板状の金属から成っていた場合、充電時の負極の膨張は大きく、充電と放電のくり返しにより、クラックが起き、負極の破壊が起こり、長寿命の二次電池を達成することはできない。

【0059】以下では、電極構造体102の作製方法の一例について説明する。

【0060】(1) 図1(a)の電極構造体102において、リチウムと合金化する非晶質合金粒子を含有する電極材料層101は、非晶質相を有する非晶質合金粒子のプレス成形などの手法にて直接集電体100上に形成することができる。

【0061】(2) 図1(b)の電極構造体102において、リチウムと合金化する非晶質合金粒子103、導電補助材104、結着剤105を混合し、溶媒を添加して粘度を調整して、ペーストを調製する。ついで、ペーストを集電体100上に塗布し、乾燥して電極構造体102を形成する。必要に応じてロールプレス等で厚みを調整する。

【0062】〔集電体100〕集電体100は、充電時の電極反応で消費する電流を効率よく供給するあるいは放電時の発生する電流を集電する役目を担っている。特に電極構造体100を二次電池の負極に適用する場合、集電体100を形成する材料としては、電気伝導度が高く、かつ、電池反応に不活性な材質が望ましい。好ましい材質としては、電気化学反応でリチウムと合金化しない材料であり、銅、ニッケル、鉄、ステンレススチール、チタンから選択される一種類以上の金属材料から成るものが挙げられる。また、集電体の形状としては、板状であるが、この“板状”とは、厚みについては実用の範囲上で特定されず、厚み約100μm程度もしくはそれ以下のいわゆる“箔”といわれる形態をも包含する。また、板状であって、例えばメッシュ状、スポンジ状、繊維状をなす部材、パンチングメタル、エキスパンドメタル等を採用することもできる。

【0063】〔電極材料層〕電極材料層は、電気化学反応でリチウムとの合金を形成する非化学量論比組成の非晶質合金粒子を含有する電極材から構成される層で、前記非晶質合金粒子のみで構成された層であっても、非晶質合金粒子と導電補助材や結着剤としての高分子材などの複合化された層であってもよい。前記非晶質合金粒子を電極材料層の主材料に採用することで、リチウム二次電池の負極に使用した場合、電極材料層の充電時の膨張及び充放電のくり返しにより発生するクラックが抑制される。

【0064】前記複合化された層は、非晶質合金粒子に、適宜、導電補助材、結着剤を加え混合し、塗布し、加圧成形して形成される。容易に塗布できるようにするために、上記混合物に溶剤を添加してペースト状にすることも好ましい。上記の塗布方法としては、例えば、コーター塗布方法、スクリーン印刷法が適用できる。また、溶剤を添加することなく上記主材と導電補助材と結着剤を、あるいは結着剤を混合せずに上記主材と導電補助材のみを、集電体上に加圧成形して、電極材料層を形成することも可能である。

【0065】本発明における非化学量論比組成の合金とは、二種以上の金属元素が簡単な整数比で結合していない合金を示す。ちなみに、二種以上の金属元素が簡単な整数比で結合、規則的な原子配列を有し構成金属とは全く異なる結晶構造を取るものは金属間化合物として知られているが、本発明の非化学量論比組成の合金は該金属間化合物とは異なるものである。例えば、Sn-Co合金では、SnとCoの原子比が簡単な整数比で表される、 Sn_2Co_3 、 $SnCo$ 、 Sn_2Co の組成が金属間化合物であることが一般的に広く知られているが、本発明の非化学量論組成のSn-Co合金の組成比は、後述の実施例に示す様にこれらの金属間化合物の組成比からずれている。

【0066】非晶質合金粒子の調製は、原料として、2種類以上の元素、好ましくは3種類以上の元素、より好ましくは4種類以上の元素を用いて、非晶質合金を調製する。上記元素で主元素のスズ以外の元素としては、主元素との原子寸法比が約10%以上異なる元素を選択するのが望ましい。例えばスズの原子半径の1.1倍以上の原子半径の元素としてはCe、Sr、Ba、Ca、Pb、Bi、Laなどが挙げられ、0.9倍以下の原子半径の元素としてはRu、Ge、Zn、Cu、Ni、Co、Fe、Mn、Cr、V、S、P、Si、Be、B、C、Nなどが挙げられる。また、主元素以外の元素は合金の調製装置を形成する材料から混入してもよい。

【0067】非晶質合金粒子の調製方法としては、各種粉碎機(ミル)で直接原料の混合、合金化、非晶質化を同時に行う方法が挙げられる。また、原料を混合した後、溶融させて合金浴湯を急冷する、単ロールあるいは双ロール急冷法、ガストアトマイズ法、水アトマイズ法、ディスク式アトマイズ法、遠心急冷法、などの方法で非晶質化した合金を調製し、各種粉碎機(ミル)で微粉化しさらに非晶質化を促進する方法も挙げられる。微粉化によって比表面積を高めることができる。

【0068】上記粉碎機(ミル)としては、粉碎能力の高いものがよく、例としてはローラミル、高速回転ミル、容器駆動媒体ミル(ボールミル)、液体攪拌ミル、ジェットミル、などが使用できる。例えば、本発明の実施例ではボールの衝突を利用して各種粉末の冷間圧接と破碎を繰り返す過程で合金化が可能な遊星ボールミルや振動ボールミルなどの容器駆動媒体ミルを合金化と非晶質化に用いるのが好ましい。

【0069】上記機械的粉碎混合の処理雰囲気としては、アルゴンガスや窒素ガスに代表される不活性ガス雰囲気が好ましい。上記粉碎混合装置への生成物の付着を抑えるためにアルコール類を処理時に添加することもできる。添加するアルコールの量としては、1重量%以上10重量%以下が好ましく、1重量%以上5重量%以下がより好ましい。

【0070】上記機械的粉碎混合装置の代表例である、

ポールミルを使用した機械粉碎混合による非晶質相を有する合金粒子の調製では、ボット（容器）及びボールの材質、ボールの大きさ（直径）と数量、原料の量、粉碎混合速度、などの最適化が重要である。ボット及びボールの材質としては、硬いもの（高硬度）、高密度、熱伝導性が高いもの、であることが必要であり、好適なものとしてはステンレススチールなどが挙げられる。ボールの大きさは取り扱いが容易な範囲で小さいものが好ましい。上記各種のパラメーターが与える影響に関しては、ボールの運動量が合金化のために必要なエネルギーを与え、ボールとボット（容器）内壁の熱伝導と放熱速度が非晶質化に必要な冷却速度を与えると考えられる。

【0071】非晶質相を有する合金粒子の原料としては、前記非晶質Sn・A・X合金の成分であるSn、Aの遷移金属、XのO、F、N、Mg、Ba、Sr、Ca、La、Ce、Si、Ge、C、P、B、Bi、Sb、Al、In、S、Se、Te及びZnのそれぞれの単体の元素を原料として用いても良く、さらに前記グループ1、2、3の元素を含む原料等を用いても良い。原料の形状としては粉末形状が好ましい。

【0072】接着剤としては、高分子材料が好ましく、高分子材料としては非水溶性有機高分子材料も使用可能であるが、水溶性有機高分子材料がより好ましい。

【0073】上記非水溶性有機高分子材料の例としては、ポリビニルフルオライド、ポリビリニデンフルオライド、4フッ化エチレンポリマー、3フッ化エチレンポリマー、2フッ化エチレンポリマー、エチレン-4フッ化エチレン共重合ポリマー、4フッ化エチレン-6フッ化プロピレン共重合ポリマー、4フッ化エチレン-バーフルオロアルキルビニルエーテル共重合ポリマーや3フッ化塩化エチレンポリマーなどのフッ素含有ポリマー、ポリエチレンやポリプロピレンなどのポリオレフィン、エチレン-プロピレン-ジエンターポリマー、シリコン樹脂、ポリ塩化ビニル、またはポリビニルブチラールが挙げられる。

【0074】特に、本発明の好ましい接着剤の水溶性高分子材料の具体例としては、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、エチルセルロース、イソプロビルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロビルメチルセルロース、シアノエチルセルロース、エチルヒドロキシエチルセルロース、でんぶん、デキストラン、ブルラン、ポリサルコシン、ポリオキシエチレン、ポリN-ビニルビロリドン、アラビアゴム、トラガカントゴム、またはポリビニルアセテートなどが挙げられる。

【0075】上記接着剤の電極材料層を占める割合は、充電時により多くの活物質量を保持するために、1～20重量%の範囲とすることが好ましく、2～10重量%の範囲とすることがより好ましい。

【0076】導電補助材としては、アセチレンブラックやケッテンブラックなどの非晶質炭素や黒鉛機造炭素などの炭素材、ニッケル、銅、銀、チタン、白金、アルミニウム、コバルト、鉄、クロム、などが用いられる。当該導電補助材としては、例えば炭素材料や金属材料を、好ましくは電極材料層の0～30重量%の範囲で配合して用いる。上記導電補助材の形状として好ましくは、球状、フレーク状、フィラメント状、繊維状、スパイク状、針状、などが挙げられ、より好ましくは、これらの形状から選択される異なる二種類以上の形状を採用することにより、電極材料層形成時のパッキング密度を上げて電極構造体のインピーダンスを低減することができる。

【0077】〔活物質層の適正密度〕本発明の非晶質合金粒子は、従来の黒鉛等の炭素材料に比べて、充電時に体積膨張があるために、非晶質合金粒子を主に用いて集電体上に作製した活物質層（電極材料層）の密度は、高すぎると充電時の体積膨張で集電体とのはがれを引き起こし、低すぎると粒子間の接触抵抗が増し集電能が低下するので、好ましくは2.0～3.5g/cm³の範囲、より好ましくは2.3～3.0g/cm³の範囲であることがよい。

【0078】〔非晶質金属〕電気化学反応でリチウムとの合金を形成する非晶質合金粒子が、短距離秩序性はあるが長距離秩序性はない非晶質相を含有することで、リチウムとの合金化時に大きな結晶構造の変化を伴わないので、体積膨張は小さい。そのため、リチウム二次電池の負極に用いた場合は充放電での負極の電極材料層の膨張収縮が少なく、充放電サイクルの繰り返しによっても負極のクラックや破壊が起きにくく性能低下が少ない二次電池を達成することが可能になる。

【0079】非晶質合金粒子が非晶質相を含むかもしくは非晶質であるかは、以下の分析方法により確認することができる。

【0080】Cu K α 線源によるX線回折分析による回折角に対するピーク強度をとったX線回折チャートでは、本來、結晶質のピークはシャープ出るのに対し、非晶質相を含有して来るとピークの半価幅が広がりプロードなピークとなり、完全に非晶質になるとX線回折ピークは全く認められなくなる。また、X線回折分析の結果から計算される、ある原子からどれだけ離れた点に他の原子がどれだけ存在しているかを示す関数である動径分布関数では、原子間距離が一定の結晶に見られる特定の距離の点に鋭いピークが現われるものとは異なり、非晶質では原子の大きさ付近の短距離での密度は大きいが離れた長距離での密度は小さくなる。

【0081】電子線回折分析によって得られる電子線回折パターンでは、結晶のスポットパターンから非晶質に移っていくとリングパターン→ディフューズリングパターン→ハローパターンへと変化していく。ディフューズ

リングパターンだと非晶質相を有し、ハローパターンだと非晶質だと判断することができる。

【0082】さらに、示差走査熱量測定DSC (differential scanning calorimeter) 分析では、非晶質相を有した金属粉の加熱（例えばスズ合金であれば200°Cから600°C程度の範囲）で結晶化による発熱ピークが観測される。

【0083】非晶質相を有する合金粒子は、非化学量論比組成のSn・A・X合金を主成分とした粒子である。Aは遷移金属の少なくとも一種を示し、Xは、O, F, N, Mg, Ba, Sr, Ca, La, Ce, Si, Ge, C, P, B, Bi, Sb, Al, In, S, Se, Te及びZnから成る群から選ばれた少なくとも一種を示し、ただしXは、含有されていなくてもよい。

【0084】また、非晶質相を有する合金粒子は、Pb, Bi, Al, Ga, In, Tl, Zn, Be, Mg, Ca及びSrから成るグループ1、希土類金属元素から成るグループ2、並びにメタロイド元素から成るグループ3から成る3グループの中から選択される一元素を少なくとも含有するものとすることができる。

【0085】また、非晶質相を有する合金粒子は、Pb, Bi, Al, Ga, In, Tl, Zn, Be, Mg, Ca及びSrから成るグループ1、希土類金属元素から成るグループ2、並びにメタロイド元素から成るグループ3から成る3グループの中から選択される二元素を含有するものとすることができる。

【0086】また、非晶質相を有する合金粒子は、Pb, Bi, Al, Ga, In, Tl, Zn, Be, Mg, Ca及びSrから成るグループ1から選択される一元素と、希土類金属元素から成るグループ2から選択される一元素と、を少なくとも含有しているものとすることができる。

【0087】また、非晶質相を有する合金粒子は、Pb, Bi, Al, Ga, In, Tl, Zn, Be, Mg, Ca及びSrから成るグループ1から選択される一元素と、メタロイド元素から成るグループ3から選択される一元素と、を少なくとも含有しているものとすることができる。

【0088】また、非晶質相を有する合金粒子は、メタロイド元素から成るグループ3から選択される一元素と、希土類金属元素から成るグループ2から選択される一元素と、を少なくとも含有しているものとすることができる。

【0089】また、非晶質相を有する合金粒子は、Pb, Bi, Al, Ga, In, Tl, Zn, Be, Mg, Ca及びSrから成るグループ1、希土類金属元素から成るグループ2、並びにメタロイド元素から成るグループ3から成る3グループの中から選択される三元素を少なくとも含有する合金を含むものとすることができる。

【0090】また、非晶質相を有する合金粒子は、Pb, Bi, Al, Ga, In, Tl, Zn, Be, Mg, Ca及びSrから成るグループ1から選択された一元素、希土類金属元素から成るグループ2から選択された一元素、並びにメタロイド元素から成るグループ3から選択された一元素を少なくとも含有する合金を含むものとすることができる。

【0091】また、非晶質相を有する合金粒子は、Si, Ge, Al, Zn, Ca, La及びMgから成るグループから選択される一元素と、Co, Ni, Fe, Cr及びCuから成るグループから選択される一元素を含有する合金を含むものとすることができる。

【0092】また、非晶質相を有する合金粒子は、Si, Ge, Al, Zn, Ca, La及びMgから成るグループから選択される一元素と、Co, Ni, Fe, Cr及びCuから成るグループから選択される一元素と、C, B及びPから成るグループから選択される一元素を含有する合金を含むものとすることができる。

【0093】原子のサイズの異なる元素を2種類以上使用することで、非晶質化は起こりやすくなる。上記2元素の原子サイズは10%以上異なるのが好ましく、12%以上異なるのがより好ましい。さらに、原子のサイズの異なる3元素以上を使用することでパッキング密度があがり、原子の拡散を容易でなくすることによって非晶質状態がより安定になり、非晶質化がさらに容易に起こりやすくなる。

【0094】前記前記遷移金属元素は、Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Mo, Tc, Ru, Rb, Pd, Ag, Ir, Pt, Au, Ti, V, Y, Sc, Zr, Nb, Hf, Ta, Wから選択される元素であることが好ましい。

【0095】前記希土類金属元素は、La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Luから選択される元素であることが好ましい。

【0096】前記メタロイド元素は、B, C, Si, P, Ge, As, Se, Sb, Teから選択される元素であることが好ましい。

【0097】非晶質相を有する合金粒子は、酸素元素、フッ素元素、炭素を含有を含有するものとすることができる。

【0098】より具体的な、非晶質相を有する合金粒子としては、Aの元素である遷移金属元素より選択したCo, Ni, Fe, Cu, Mo, Cr, Ag, Zr, Ti, Nb, Y, Mnから構成される、Sn-Co非晶質合金、Sn-Ni非晶質合金、Sn-Fe非晶質合金、Sn-Cu非晶質合金、Sn-Mo非晶質合金、Sn-Cr非晶質合金、Sn-Ag非晶質合金、Sn-Zr非晶質合金、Sn-Ti非晶質合金、Sn-Nb非晶質合金、Sn-Y非晶質合金、Sn-Co-Ni非晶質合

金, Sn—Co—Cu非晶質合金, Sn—Co—Fe非晶質合金, Sn—Co—Ag非晶質合金, Sn—Co—Mo非晶質合金, Sn—Co—Nb非晶質合金, Sn—Ni—Cu非晶質合金, Sn—Ni—Fe非晶質合金, Sn—Cu—Fe非晶質合金, Sn—Co—Fe—Ni—Cr非晶質合金, Sn—Co—Fe—Ni—Cr—Mn非晶質合金, Sn—Co—Cu—Fe—Ni—Cr非晶質合金, Sn—Co—Cu—Fe—Ni—Cr—Mn非晶質合金, Sn—Zr—Cu—Fe—Ni—Cr非晶質合金, Sn—Mo—Fe—Ni—Cr非晶質合金, Sn—Mo—Co—Fe—Ni—Cr—Mn非晶質合金, Sn—Ti—Fe—Ni—Cr非晶質合金, Sn—Ti—Cu—Fe—Ni—Cr—Mn非晶質合金などが挙げられる。

【0099】さらに、Xの元素より選択したC, P, B, La, Ce, Mg, Al, Zn, Bi, Si, Ge, Caの中の1元素を加えた元素から構成される、前記非晶質相を有する金属としては、Sn—Co—C非晶質合金, Sn—Ni—C非晶質合金, Sn—Fe—C非晶質合金, Sn—Cu—C非晶質合金, Sn—Fe—Ni—Cr—C非晶質合金, Sn—Co—Fe—Ni—Cr—C非晶質合金, Sn—Co—Fe—Ni—Cr—Mn—C非晶質合金, Sn—Co—Cu—Fe—Ni—Cr—C非晶質合金, Sn—Co—Cu—Fe—Ni—Cr—Mn—C非晶質合金, Sn—Co—Mg非晶質合金, Sn—Ni—Mg非晶質合金, Sn—Fe—Mg非晶質合金, Sn—Cu—Mg非晶質合金, Sn—Co—Mg—Fe—Ni—Cr非晶質合金, Sn—Co—Mg—Fe—Ni—Cr非晶質合金, Sn—Mg—Fe—Ni—Cr非晶質合金, Sn—Co—Si非晶質合金, Sn—Ni—Si非晶質合金, Sn—Fe—Si非晶質合金, Sn—Co—Si非晶質合金, Sn—Co—Si—Fe—Ni—Cr非晶質合金, Sn—Cu—Si—Fe—Ni—Cr非晶質合金, Sn—Si—Fe—Ni—Cr非晶質合金, Sn—Co—Ge非晶質合金, Sn—Ni—Ge非晶質合金, Sn—Fe—Ge非晶質合金, Sn—Cu—Ge非晶質合金, Sn—Co—Ge—Fe—Ni—Cr非晶質合金, Sn—Cu—Ge—Fe—Ni—Cr非晶質合金, Sn—Ge—Fe—Ni—Cr非晶質合金, Sn—Co—La非晶質合金, Sn—Ni—La非晶質合金, Sn—Fe—La非晶質合金, Sn—Cu—La非晶質合金, Sn—Co—La—Fe—Ni—Cr非晶質合金, Sn—Cu—La—Fe—Ni—Cr非晶質合金, Sn—La—Fe—Ni—Cr非晶質合金, Sn—Co—Ca非晶質合金, Sn—Ni—Ca非晶質合金, Sn—Fe—Ca非晶質合金, Sn—Cu—Ca非晶質合金, Sn—Co—Ca—Fe—Ni—Cr非晶質合金, Sn—Cu—Ca—Fe—Ni—Cr非晶質合

金, Sn—Ca—Fe—Ni—Cr非晶質合金, Sn—Co—Zn非晶質合金, Sn—Ni—Zn非晶質合金, Sn—Fe—Zn非晶質合金, Sn—Cu—Zn非晶質合金, Sn—Co—Zn—Fe—Ni—Cr非晶質合金, Sn—Zn—Fe—Ni—Cr非晶質合金, Sn—Co—Al非晶質合金, Sn—Ni—Al非晶質合金, Sn—Fe—Al非晶質合金, Sn—Cu—Al非晶質合金, Sn—Co—Al—Fe—Ni—Cr非晶質合金, Sn—Cu—Al—Fe—Ni—Cr非晶質合金, Sn—Al—Fe—Ni—Cr非晶質合金, Sn—Co—P非晶質合金, Sn—Ni—P非晶質合金, Sn—Fe—P非晶質合金, Sn—Cu—P非晶質合金, Sn—Co—P—Fe—Ni—Cr非晶質合金, Sn—P—Fe—Ni—Cr非晶質合金, Sn—Co—B非晶質合金, Sn—Ni—B非晶質合金, Sn—Fe—B非晶質合金, Sn—Cu—B非晶質合金, Sn—Co—B—Fe—Ni—Cr非晶質合金, Sn—B—Fe—Ni—Cr非晶質合金, などが挙げられる。

【0100】また、さらに非晶質相を有する合金粒子は、前記合金例にあるように4種類以上の元素から構成されていても良い。

【0101】前記非晶質相を有する合金粒子を構成する元素の比率としては、以下の範囲が好ましい。非晶質相を有するSn—A+X合金粒子に含まれるSnの比率は、各原子の原子数において、 $Sn / (Sn + A + X) = 20 \sim 80$ 原子%。より好ましくは30~75原子%。さらに好ましくは40~70原子%の範囲であることが望ましい。さらに、各元素の比率(原子%)の大小は、好ましくはSn>Aの1元素>Xの元素、より好ましくはSn>全Aの元素>全Xの元素、の関係にあるのが望ましい。

【0102】非晶質相を有する合金粒子に含まれる、遷移金属元素Aの元素の比率は、20原子%から80原子%の範囲が好ましく、20原子%から70原子%の範囲がより好ましく、さらに20原子%から50原子%の範囲が好ましい。

【0103】非晶質相を有する合金粒子に含まれる、前記X元素の含有量は、0原子%から50原子%の範囲が好ましく、1原子%から40原子%の範囲がより好ましい。

【0104】金属結合半径、あるいはvan der Waals半径等から計算される原子のサイズが10%ないし12%以上異なる元素を2種類以上使用することで、非晶質化は起こりやすくなる。さらに、3元素以上を使用することでパッキング密度があがり、原子の拡散を容易でなくすることによって非晶質状態がより安定になり、非晶質化がさらに容易に起こりやすくなる。

【0105】原子サイズの小さなC, P, Bの元素の他にもO, Nの原子サイズの小さな元素を入れることによって上記金属元素間の隙間を減少させ、さらに原子の拡散を容易でなくすることができ非晶質状態がより安定になり、非晶質化がさらに容易に起こりやすくなる。前記本発明を形成する非晶質合金粒子の調製を酸素の含有された雰囲気下で行うことによって、酸素を含有させ、非晶質化が容易にはなるが、酸素含有量が5重量%を超える量になると、リチウム二次電池の負極材料として用いた場合、リチウムを貯えた後リチウムを放出する時の不可逆量（放出できなくなるリチウム量）が多くなり負極材料として適さなくなる。酸素元素の含有量は0、0.5重量%以上5重量%以下、好ましくは0.1重量以上3重量%以下である。

【0106】Sn, Al, Si, Geなどの金属元素の電極材層中の濃度は、電極構造体の中心部の集電体付近では低く、二次電池の電極として使用した場合の電解質と接する側で高く、濃度勾配があるのが好ましい。これによって、リチウム二次電池の負極に用いた場合、充放電時の負極の電極材料層の膨張収縮に起因する集電体と電極材料層との界面でのはがれを抑制することがさらに可能になる。

【0107】さらに、前記合金が、Li元素を2原子%以上30原子%以下含有することが好ましく、5原子%以上10原子%以下含有することがより好ましい。前記合金が、Li元素を含有することによって、前記合金を負極に用いたりリチウム二次電池を作製した場合には、充放電時のリチウムの不可逆量も低減することができる。また、前記合金が、N, S, Se, Teから選択される一種類以上の元素を1%以上30%以下含有することも好ましい。N, S, Se, Te元素を含有することで、リチウム二次電池の負極に用いた場合、充放電時の負極の電極材料層の膨張収縮をさらに抑制することが可能になる。上記Li, N, S, Se, Teの合金への添加は、合金調製時又は調製後に、Li-Alなどの各種リチウム合金、チッ化リチウム、硫化リチウム、セレン化リチウム、テルル化リチウムの混合することによって、可能である。

【0108】非晶質相の割合が多くなると、結晶質であったシャープなX線回折チャートのピークはピークの半価幅が広がり、よりプロードとなる。前記非晶質相を有する前記非晶質合金は、CuK α 線のX線回折 $2\theta = 25^\circ \sim 50^\circ$ の範囲に現れるピークの半価幅が、0.2°以上であることが好ましく、0.5°以上であることがより好ましく、1.0°以上あることがさらに好ましい。さらに、CuK α 線のX線回折 $2\theta = 40^\circ \sim 50^\circ$ の範囲に現れるピークの半価幅が、0.5°以上であることが好ましく、1.0°以上あることがより好ましい。

【0109】非晶質スズ合金のCuK α 線源によるX線

回折分析では、回折角 $2\theta = 25^\circ \sim 50^\circ$ にピークが観測され、機ね回折角 $2\theta = 28^\circ \sim 37^\circ$ と、回折角 $2\theta = 42^\circ \sim 45^\circ$ に主なピークが観察され、スズ含有量が大きく異ならなければ、回折角と半価幅から計算される結晶子サイズとサイクル寿命の相関が認められる。即ち、スズ含有量が同程度であれば、結晶子サイズが小さいほど電池のサイクル寿命が伸びる。理想的には、X線回折ピークが無い結晶子サイズがゼロに近づく程良い。

【0110】特に、金属スズ、もしくはスズ-リチウム合金をリチウム電池の負極に用いた場合、スズ1原子当たり最大4.4のリチウム原子を取り込まことが知られており、単位重量あたりの理論容量は、7.90Ah/kgであり、グラファイトの3.72Ah/kgよりも、2倍以上理論的に高容量化できるが、二次電池にした場合の充放電サイクル寿命が短く実用化されていない。しかし、本発明のスズ合金の非晶質相を有する合金粒子からなる電極材料層を最適に調製することで、このような理論的に高い容量を実用化でき、更に充放電サイクル寿命や良好な放電特性などの他の性能についても共に向上させることができる。

【0111】〔非晶質合金粒子の粒径〕前述したように主材としての非晶質合金粒子の平均粒径を、0.5μm以上20μm以下の範囲内に制御することが好ましい。このような平均粒径の粒子からなる層を板状集電体上に良好に形成することができる。さらに平均粒径を0.5μm以上10μm以下であることがより好ましい。

【0112】〔結晶子の大きさ〕非晶質合金粒子の結晶子、特に電極構造体に対して充放電を行う以前（未使用の状態）での合金粒子のX線回折分析から計算される結晶子の大きさは、好ましくは500Å（オングストローム）以下の範囲に、より好ましくは200Å以下の範囲に、さらに好ましくは100Å以下の範囲に制御することがより好ましい。このように微細な結晶粒のものを用いることによって、充放電時の電気化学反応をより円滑にでき、充電容量を向上できる、また、充放電時のリチウムの出入りによって生じる歪みを小さく抑えて、サイクル寿命を伸ばすことができる。

【0113】尚、本発明において、粒子の結晶子の大きさとは、線源にCuK α を用いたX線回折曲線のピークの半価幅と回折角から次のScherrerの式を用いて決定したものである。

$$Lc = 0.94\lambda / (\beta \cos \theta) \quad (\text{Scherrerの式})$$

Lc: 結晶子の大きさ

λ : X線ビームの波長

β : ピークの半価幅（ラジアン）

θ : 回折線のブリッジ角

【0114】〔非晶質相の割合〕前記非晶質相を有する合金粒子を不活性ガス雰囲気下もしくは水素ガス雰囲

気下で、600℃以上の温度で熱処理して結晶化したもから得られるX線回折ピーク強度を結晶質100%（強度1.0）とすることで、非晶質相の割合を簡便に求めることができる。

【0115】前記非晶質相を有する合金粒子のX線回折ピーク強度を1.0aとするとき非晶質相の割合は $(1 - 1/a / 1.0) \times 100\%$ である。本発明では上記式から計算される非晶質の割合は30%以上あることが好ましく、50%以上あることがより好ましく、70%以上あることがさらに好ましい。

【0116】（非晶質合金粒子の好ましい比表面積）非晶質合金粒子をリチウム二次電池の負極材料として用いる場合、充電時に析出するリチウムとの反応性を高め、均一に反応させるように、非晶質合金粒子は取り扱いが容易で電子伝導が低下して電極を形成した場合の電極のインピーダンスが高くならない程度に、また、電極材料層を形成しやすい程度に、粒子径は細かく、比表面積も大きい方が電気化学反応を容易にする点で好ましい。

【0117】前記非晶質合金粒子の比表面積は、1m²/g以上、さらには、5m²/g以上であることが好ましい。前記金属粉末の比表面積は、ガス吸着を用いたBET（Brunauer-Emmett-Teller）法で計測される。

【0118】（非晶質合金粒子の酸化抑制）粉末状の金属は、空気と反応して燃焼し酸化物になり易いが、前記合金粒子の表面を薄い酸化被膜もしくはフッ化物被膜で被覆することによって、合金粒子の酸化が進行するのを抑制することが可能になり、安定に保存することができる。上記酸化被膜で被覆する方法としては、合金粒子を調製後微量の酸素を導入して酸化被膜を形成する方法が挙げられる。また、合金粒子の調製を酸素を含有した雰囲気下で行うことによって、酸素を含有する合金粒子を調製する方法もある。この酸素を含有させることによって、非晶質化が容易にはなるが、酸素含有量が5重量%を超える量になると、リチウム二次電池の負極材料として用いた場合、リチウムを遊ばした後リチウムを放出する時の不可逆量（放出できなくなるリチウム量）が多くなり負極材料として適さなくなる。酸化抑制は上記方法以外に、非晶質合金粒子の調製時に酸化防止剤を添加する方法もある。

【0119】上記フッ化物被膜を形成する方法としては、合金粒子を調製後フッ化水素酸あるいはフッ化アンモニウムなどのフッ素化合物を含有する溶液に浸漬処理し形成する方法が挙げられる。

【0120】薄い酸化物被膜もしくはフッ化物被膜で被覆した合金粒子の、酸素元素もしくはフッ素元素または酸素元素及びフッ素元素の含有量は5重量%以下、特に0.05重量%以上5重量%以下含有することが好ましい。さらに、酸素元素もしくはフッ素元素または酸素元素及びフッ素元素を3重量%以下、特に0.1重量%以

上3重量%以下含有することが好ましい。またさらに、合金粒子含有の少量元素の酸素元素もしくはフッ素元素が合金粒子表面に偏在することが好ましい。

【0121】酸素濃度の測定方法の一例としては、黒鉛ルツボで試料を加熱し、試料中の酸素を一酸化炭素に変換して熱伝導度検出器で検出する方法が挙げられる。フッ素濃度は、試料を酸などに溶解した後、プラズマ発光分析などの分析手法で測定される。

【0122】（二次電池）図2は、本発明の二次電池（リチウム二次電池）の断面を模式的に示す概念図であり、本発明の電極構造体である負極202と正極203が、イオン伝導体（電解質）204を介して対向し電池ハウジング（ケース）207内に収容され、負極202、正極203は、夫々負極端子205、正極端子206に接続している。

【0123】本発明では、例えば図1（a）もしくは（b）に示すような電極構造体を負極202に用いることによって、負極202は充電時にリチウムと合金化しても膨張が少ない非晶質合金粒子からなっているために、充放電を繰り返しても、電池ハウジング207内の膨張収縮が少なく、膨張収縮による電極材料層（充電時にリチウムを保持する層）の疲労破壊が小さく、充放電サイクル寿命の長い二次電池を作ることが可能になる。さらに、非晶質相を有し、結晶子サイズが小さい合金粒子は、放電時のリチウムの放出もスムーズに行われることによって、良好な放電特性が得られる。

【0124】（負極202）前述した本発明のリチウム二次電池の負極202としては、前述した本発明の電極構造体102が使用できる。

【0125】（正極203）前述した本発明の電極構造体を負極に用いたリチウム二次電池の対極となる正極203は、少なくともリチウムイオンのホスト材となる正極活性物質から成り、好ましくはリチウムイオンのホスト材となる正極活性物質から形成された層と集電体から成る。さらに該正極活性物質から形成された層は、リチウムイオンのホスト材となる正極活性物質と結合剤、場合によってはこれらに導電補助材を加えた材料から成るのが好ましい。

【0126】リチウム二次電池に用いるリチウムイオンのホスト材となる正極活性物質としては、遷移金属酸化物、遷移金属硫化物、遷移金属窒化物、リチウム-遷移金属酸化物、リチウム-遷移金属硫化物、リチウム-遷移金属窒化物が用いられる。本発明の二次電池の正極活性物質としては、より好ましくはリチウム元素を含有するリチウム-遷移金属酸化物、リチウム-遷移金属硫化物、リチウム-遷移金属窒化物を使用する。遷移金属酸化物、遷移金属硫化物、遷移金属窒化物の遷移金属元素としては、例えば、d殻あるいはf殻を有する金属元素であり、Sc, Y, ランタノイド、アクチノイド、Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, M

n, Tc, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rb, I, r, Ni, Pb, Pt, Cu, Ag, Auが好適に用いられる。

【0127】上記正極活性物質（正極材料）もインタークレートするリチウムイオンの量（すなわち蓄電容量）を多くするために、非晶質相を有した材料を使用するのがより好ましい。非晶質相を有する正極活性物質は前記負極を構成する非晶質相を有した合金粒子と同様にX線回折結果とScheerrerの式から計算される結晶子サイズは500Å（オングストローム）以下の範囲であることが好ましく、200Å以下の範囲であることがより好ましい。負極材料の非晶質合金粒子同様（回折角2θに対するX線回折強度）X線回折チャートの2θに対する主ビーグの半価幅が0.2°以上であることが好ましく、0.5°以上であることがより好ましい。

【0128】上記正極活性物質の形状が粉末である場合には、接着剤を用いるか、練結させて正極活性物質層を集電体上に形成して正極を作製する。また、上記正極活性物質粉の導電性が低い場合には、前記電極構造体の活性物質層の形成と同様に、導電補助材を混合することが適宜必要になる。上記導電補助材並びに接着剤としては、前述した本発明の電極構造体（102）に用いられるものが同様に使用できる。上記集電体の材料としてはアルミニウム、チタン、白金、ニッケル、ステンレススチールなどが挙げられる。集電体の形状としては電極構造体（102）に用いる集電体の形状と同様なものが使用できる。

【0129】（イオン伝導体204）本発明のリチウム二次電池のイオン伝導体には、電解液（支持電解質を溶媒に溶解させて調製した支持電解質溶液）を保持させたセパレータ、固体電解質、電解液を高分子ゲルなどでゲル化した糊形化電解質、などのリチウムイオンの伝導体が使用できる。

【0130】本発明の二次電池に用いるイオン伝導体の導電率は、25℃における値として、好ましくは $1 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 以上、より好ましくは $5 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 以上であることが必要である。

【0131】支持電解質としては、例えば、 H_2SO_4 、 HCl 、 HNO_3 等の酸、リチウムイオン（ Li^+ ）とルイス酸イオン（ BF_4^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 ClO_4^- 、 CF_3SO_3^- 、 BPh_4^- （Ph：フェニル基））からなる塩、及びこれらの混合塩、が挙げられる。また、ナトリウムイオン、カリウムイオン、テトラアルキルアンモニウムイオン等の陽イオンとルイス酸イオンからなる塩も使用できる。上記塩は、減圧下で加熱したりして、十分な脱水と脱酸素を行っておくことが望ましい。

【0132】上記支持電解質の溶媒としては、例えば、アセトニトリル、ベンゼントリル、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルホルムアミド、テトラ

ヒドロフラン、エトロベンゼン、ジクロロエタン、ジエトキシエタン、1,2-ジメトキシエタン、クロロベンゼン、ヨーブチロラクトン、ジオキソラン、スルホラン、エトロメタン、ジメチルサルファイト、ジメチルサルオキシド、辛酸メチル、3-メチル-2-オキザソリジノン、2-メチルテトラヒドロフラン、3-ブロビルシドノン、二酸化イオウ、塩化ホスホリル、塩化チオニル、塩化スルフリル、又は、これらの混合液が使用できる。

【0133】上記溶媒は、例えば、活性アルミナ、モレキューラーシーブ、五酸化リン、塩化カルシウムなどで脱水するか、溶媒によっては、不活性ガス中でアルカリ金属共存下で蒸留して不純物除去と脱水を行なうのがよい。

【0134】電解液の漏洩を防止するために、固体電解質もしくは糊形化電解質を使用するのが好ましい。固体電解質としては、リチウム元素とケイ素元素とリン元素と酸素元素から成る酸化物などのガラス、エーテル構造を有する有機高分子の高分子錯体、などが挙げられる。糊形化電解質としては、前記電解液をゲル化剤でゲル化して糊形化したもののが好ましい。ゲル化剤としては電解液の溶媒を吸収するようなポリマー、シリカゲルなどの吸収量の多い多孔質材料を用いるのが望ましい。上記ポリマーとしては、ポリエチレンオキサイド、ポリビニルアルコール、ポリアクリラミド、ポリメチルメタクリレート、ポリアクリロニトリルなどが用いられる。さらに、上記ポリマーは架橋構造のものがより好ましい。

【0135】前記セパレータは、二次電池内で負極202と正極203の短絡を防ぐ役割がある。また、電解液を保持する役割を有する場合もある。電解液を保持したセパレータは、イオン伝導体として機能する。

【0136】セパレータとしては、リチウムイオンが移動できる細孔を有し、かつ、電解液に不溶で安定である必要がある。したがって、セパレータとしては、例えば、ガラス、ポリプロピレンやポリエチレンなどのポリオレフィン、フッ素樹脂、などの不織布あるいはミクロポア構造の材料が好適に用いられる。また、微細孔を有する金属酸化物フィルム、又は、金属酸化物を複合化した樹脂フィルムも使用できる。特に、多層化した構造を有する金属酸化物フィルムを使用した場合には、デンドライトが貫通しにくいため、短絡防止に効果がある。難燃材であるフッ素樹脂フィルム、又は、不燃材であるガラス、若しくは金属酸化物フィルムを用いた場合には、より安全性を高めることができる。

【0137】（電池の形状と構造）本発明の二次電池の具体的な形状としては、例えば、扁平形、円筒形、直方体形、シート形などがある。又、電池の構造としては、例えば、単層式、多層式スパイラル式などがある。その中でも、スパイラル式円筒形の電池は、負極と正極の間にセパレータを挟んで巻くことによって、電池面積を大

きくすることができ、充放電時に大電流を流すことができるという特徴を有する。また、直方体やシート形の電池は複数の電池を収納して構成する機器の収納スペースを有効に利用することができる特徴を有する。

【0138】以下では、図3、図4を参照して、電池の形状と構造についてより詳細な説明を行う。図3は単層式扁平形（コイン形）電池の断面図であり、図4はスパイラル式円筒型電池の断面図を表している。これらのリチウム電池は、基本的には図2と同様な構成で、負極、正極、イオン伝導体（電解質・セバレータ）、電池ハウジング、出力端子を有する。

【0139】図3、図4において、301と403は負極、303と406は正極、304と408は負極端子（負極キャップまたは負極缶）、305と409は正極端子（正極缶又は正極キャップ）、302と407はイオン伝導体、306と410はガスケット。401は負極集電体、404は正極集電体、411は絶縁板、412は負極リード、413は正極リード、414は安全弁である。

【0140】図3に示す扁平型（コイン型）の二次電池では、正極材料層を含む正極303と負極材料層を備えた負極301が少なくとも電解液を保持したセバレータのイオン伝導体302を介して積層されており、この積層体が正極端子としての正極缶305内に正極側から収容され、負極側が負極端子としての負極キャップ304により被覆されている。そして正極缶内の他の部分にはガスケット306が配置されている。

【0141】図4に示すスパイラル式円筒型の二次電池では、正極集電体404上に形成された正極（材料）層405を有する正極と、負極集電体401上に形成された負極（材料）層402を有した負極403が、少なくとも電解液を保持したセバレータのイオン伝導体407を介して対向し、多重に巻回された円筒状構造の積層体を形成している。当該円筒状構造の積層体が、負極端子としての負極406内に収容されている。また、当該負極缶406の開口部側には正極端子としての正極キャップ409が設けられており、負極缶内の他の部分においてガスケット410が配置されている。円筒状構造の電極の積層体は絶縁板411を介して正極キャップ側と隔てられている。正極406については正極リード413を介して正極キャップ409に接続されている。又負極403については負極リード412を介して負極缶408と接続されている。正極キャップ側には電池内部の内圧を調整するための安全弁414が設けられている。

【0142】前述したように負極301の活物質層、負極403の活物質層402に、前述した本発明の合金粒子材料からなる層を用いる。

【0143】以下では、図3や図4に示した電池の組み立て方法の一例を説明する。

（1）負極（301、403）と成形した正極（30

3、406）の間に、セバレータ（302、407）を挟んで、正極缶（305）または負極缶（408）に組み込む。

（2）電解質を注入した後、負極キャップ（304）または正極キャップ（409）とガスケット（306、410）を組み立てる。

（3）上記（2）を、かしめることによって、電流は完成する。

【0144】なお、上述したリチウム電池の材料調製、及び電池の組立は、水分が十分除去された乾燥空気中、又は乾燥不活性ガス中で行うのが望ましい。

【0145】上述のような二次電池を構成する部材について説明する。

（絶縁パッキング）ガスケット（306、410）の材料としては、例えば、フッ素樹脂、ポリアミド樹脂、ポリオレフィン樹脂、ポリスルファン樹脂、各種ゴムが使用できる。電池の封口方法としては、図3と図4のよう絶縁パッキングを用いた「かしめ」以外にも、ガラス封管、接着剤、溶接、半田付けなどの方法が用いられる。また、図4の絶縁板の材料としては、各種有機樹脂材料やセラミックスが用いられる。

【0146】（外缶）電池の外缶として、電池の正極缶または負極缶（305、408）及び負極キャップまたは正極キャップ（304、409）から構成される。外缶の材料としては、ステンレススチールが好適に用いられる。特に、チタンクラッドステンレス板や鋼クラッドステンレス板、ニッケルメッキ鋼板などが多用される。

【0147】図3では正極缶（305）が、図4では負極缶（408）が電池ハウジング（ケース）を兼ねているため、上記のステンレススチールが好ましい。ただし、正極缶または負極缶が電池ハウジングを兼用しない場合には、電池ケースの材質としては、ステンレススチール以外にも鉄、亜鉛などの金属、ポリプロピレンなどのプラスチック、又は、金属着しくはガラス繊維とプラスチックの複合材が挙げられる。

【0148】（安全弁）リチウム二次電池には、電池の内圧が高まった時の安全対策として、安全弁が備えられている。安全弁としては、例えば、ゴム、スプリング、金属ボルト、破裂筒などが使用できる。

【0149】

【実施例】以下、実施例に基づき本発明を詳細に説明する。本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0150】実施例1

（負極材料としての合金粉末の調製）平均粒径10ミクロンの金属スズ粉末、平均粒径3ミクロンのコバルト粉末を元素比2.0:8.0で混合し、中央化工機株式会社製：振動ミルModel MB-1装置のクロム硬（8.5%Fe-12%Cr-2.1%C-0.3%Si-0.

3% Mn) 製の3リットル容器に原料を100gと直径19mmのクロム球を計12kg入れて、容器内をアルゴンガスで置換した後、振動を10時間与えてSn-Co合金粉末を得た。

【0151】得られた粉末の組成分析をX線マイクロアナリシス(XMA)、誘導型プラズマ発光(ICP) 分析で測定した。ICP分析では、主元素をFeとする0.4原子%未満の不純物が計測されたのみで、得られた合金粉末はほぼ原料のみの組成になっていると考えられる。

【0152】また、合金粉末の粒度分布は、株式会社堀場製作所製 光学式粒度分布測定装置(HORIBA LASER SCATTERING PARTICLE SIZE DISTRIBUTION ANALYZER LA-920)で水に超音波照射にて分散させて、分析した。平均粒子径は1.9ミクロンであった。

【0153】得られた合金粉末を、株式会社リガク製: エックス線回折装置RINT2000にて、線元にCuのK α 線を用いた広角X線回折分析を行った。振動ミル処理前と処理後のX線回折チャートは図5に示した。振動ミル処理によって、半価幅が広がったピークが $2\theta = 25^\circ \sim 50^\circ$ に発現していることが分かる。X線回折チャートの主ピーク($2\theta = 30.4^\circ$ と 43.6°)の半価幅は、それぞれ 1.3° と 1.8° となった。半価幅が広いピークは、非晶質相を有していることを示している。また、X線回折チャートのピークの半価幅と回折角からSchererの式から算出される結晶子サイズはそれぞれ6.5Åと4.9Åであった。

【0154】(負極の作製方法) 上記で得られた金属粉9.1重量%に、導電補助材として黒鉛粉末4重量%、接着剤として2重量%のカルボキシメチルセルロース、3重量%のポリビニルアルコールに、イオン交換水を加え、ペースト状に調製し、1.8ミクロン厚の鋼網の両側に塗布し乾燥した後、ロールプレス機で加圧成形し、片面の電極材料層が4.0ミクロン厚で約2.6g/ccの密度の電極構造体を作製した。

【0155】(二次電池の作製) 本例では、図4に示した断面構造のAAサイズ(13.9mm \times 5.0mm)のリチウム二次電池を作製した。以下では、図4を参照して、電池の各構成物の作製手順と、電池の組み立てについて負極の作製から説明する。

【0156】(1) 負極403の作製手順

上記で作製した電極構造体を、所定の大きさに切断し、ニッケル網のタブをリードとしてスポット溶接で上記電極に接続し、負極403を得た。

【0157】(2) 正極406の作製

①炭酸リチウムと炭酸コバルトを1:2のモル比で混合した後、800°Cで空気気流で熱処理して、リチウム-コバルト酸化物を調製した。

②上記①において調製したリチウム-コバルト酸化物の

粉末に、アセチレンブラックの炭素粉3wt(重量)%とポリフッ化ビニリデン粉5wt(重量)%を混合した後、N-メチルピロリドンを添加した。

【0158】上記②で得られたペーストを、厚み2.0ミクロンのアルミニウム箔の集電体404に塗布乾燥した後、ロールプレス機で正極活物質層405の厚みを9.0ミクロンに調整した。さらに、アルミニウム箔のタブをリードとして超音波溶接機で接続し、150°Cで減圧乾燥して正極406を作製した。

【0159】(3) 電解液の作製手順

①十分に水分を除去したエチレンカーボネート(EC)とジメチルカーボネート(DMC)とを、等量混合した溶媒を調製した。

②上記①で得られた溶媒に、四フッ化ホウ酸リチウム(LiBF₄)を1M(mol/l)溶解したものを電解液として用いた。

【0160】(4) セバーラ

厚み2.5ミクロンのポリエチレンの微孔セバーラを用いた。後の工程で電解液を注入することによって、セバーラの細孔に電解液が保持され、イオン伝導体407として機能する。

【0161】(5) 電池の組み立て

組み立ては、露点-50°C以下の水分を管理した乾燥雰囲気下で全て行った。

①負極403と正極406の間にセバーラを挟み、セバーラ/正極/セバーラ/負極/セバーラの構成になるようにうす巻き状に巻いて、チタンクラッドのステンレススチール材の負極缶408に挿入した。

②次いで、負極リード412を負極缶408の底部にスポット溶接で接続した。負極缶の上部にネッキング装置でくびれを形成し、ポリプロピレン製のガスケット410付の正極キャップ409に正極リード4113をスポット溶接機で溶接した。

③次に、電解液を注入した後、正極キャップ409をかぶせ、かしめ機で正極キャップ409と負極缶408をかしめて密閉し電池を作製した。尚、この電池は正極の容量を負極に比べて大きくした負極容量規制の電池とした。

【0162】電池の性能評価

実施例1で作製した電池の、充放電を行って求めた容量、充放電クーロン効率及びサイクル寿命の評価を行った。

【0163】容量試験は、以下のようにして行った。充電は正極活物質から計算される電気容量を基準として得た0.1C(容量/時間の0.1倍の電流)値の定電流にて行い電池電圧が4.2Vに達した時点で4.2Vの定電圧充電に切り換えて計10時間充電し、10分の休止の後、0.1C(容量/時間の0.1倍の電流)値の定電流で電池電圧が2.8Vに到達するまで放電し、10分の休止する、サイクルを1サイクルとして、充放電

試験を3サイクルまで行った。電池容量は、3サイクル目の放電電気量から求めた値にて評価した。

【0164】充放電クローラン効率は、次のようにして求めた。上記容量試験を施した時の充電電気量に対する放電電気量の割合を計算し、充放電クローラン効率として評価した。

【0165】更に、サイクル寿命は、上記容量試験で得られた3サイクル目の放電電気容量を基準として、0.5C（容量／時間の0.5倍の電流）の充放電と、10分の休憩時間からなるサイクル1サイクルとして行い、電池容量の60%を下回ったサイクル回数により評価した。なお、以上の結果をまとめて表1に示す。

【0166】実施例2～6および参考例1～2表1および表2に示す様に、金属スズ粉末、コバルト粉末を元素比を変えて、実施例1と同様の方法で振動ミルで振動を与えてSn-Co合金粉末を得た。得られたSn-Co合金粉末から、実施例1と同様の方法で、負極を作製し、さらにリチウム二次電池を作製し、充放電を行って求めた容量、充放電クローラン効率及びサイクル寿命の評価を行った。

【0167】図5は本発明の実施例3の振動ミル処理後のX線回折チャートを示す図、図6は本発明の実施例4の振動ミル処理後のX線回折チャートを示す図である。

【0168】図7には、実施例4にて調製した非晶質Sn-Co合金粉末の粒度分布の測定結果を示したものであり、平均粒径（メジアン径）は約2ミクロンであることがわかる。

【0169】実施例1と同様に測定したそれらの結果をまとめて表1および表2に示す。なお、表1および表2は、合金に含有されるSnの遷移含有量を示す。

【0170】表1および表2は、実施例1から実施例6までと参考例1及び2で調製した非晶質スズコバルト合金粉末の組成及びX線回折データ、合金粉末から作製した電極を対極にリチウムを用いて充放電を行って求めた容量、合金粉末から作製した負極とコバルト酸リチウム（LiCoO₂）から作製した正極からなるリチウム二次電池の充放電クローラン効率及びサイクル寿命をまとめて示したものである。

【0171】表1の結果から、非晶質スズ合金粉末を負極活性物質（負極材料）に用いたリチウム二次電池では、スズの含有量が増すに従って、充放電のクローラン効率と充放電容量が増すことがわかった。しかし、スズ含有量が多すぎると非晶質化に必要な粉碎処理時間も増し、かつ非晶質化が容易でなくなり、充放電のサイクル寿命は低下することがわかった。

【0172】充放電のクローラン効率と充放電容量及び充放電サイクル寿命を考慮すると、スズの含有量は、好ましくは20原子%～80原子%、より好ましくは30原子%～70原子%であることがわかる。なお、ここでは示していないが、コバルト元素以外の遷移金属元素との合金も同様の結果であった。

【0173】

【表1】

表1

Sn _x - Co _y	参考例 1	実施例 1	実施例 2	実施例 3
組成	x	18	20	30
	y	82	80	70
調製条件	振動ミル	振動ミル	振動ミル	振動ミル
	処理時間 (h)	10h	10h	15h
ピーク1の2θ (deg.)	30.4	30.2	30.1	30.1
ピーク1半価幅 (deg.)	プロード	1.3	1.5	1.8
ピーク1結晶子サイズ Å	~ 0	65	57	47
ピーク2の2θ (deg.)	43.6	43.6	43.6	43.6
ピーク2半価幅 (deg.)	1.8	1.8	2.0	2.4
ピーク2結晶子サイズ Å	43	49	45	38
充放電効率 1回目	82	58	67	67
充放電効率 3回目	91	93	97	97
放電容量 (mAh/g)	130	190	230	240
規格化サイクル寿命	1.0	2.5	2.8	2.9

【0174】

【表2】

表 2

$Sn_x - Co_y$	実施例 4	実施例 5	実施例 6	参考例 2
組成	x	61	70	80
	y	39	30	20
調製条件	振動ミル	振動ミル	振動ミル	振動ミル
処理時間 (h)	30h	30h	45h	45h
ピーク 1 の 2θ (deg.)	35.3	35.3	35.3	30.4
ピーク 1 半値幅 (deg.)	1.0	0.9	0.8	0.6
ピーク 1 結晶子サイズ λ	92	97	108	143
ピーク 2 の 2θ (deg.)	44.8	44.7	43.6	43.6
ピーク 2 半値幅 (deg.)	1.6	1.3	1.0	0.7
ピーク 2 結晶子サイズ λ	58	69	89	128
充放電効率 1 回目	82	82	84	85
充放電効率 3 回目	98	98	99	98
放電容量 (mAh/g)	380	400	410	410
規格化サイクル寿命	3.5	3.0	2.4	1.6

【0175】(注)

(1) ICP 分析の結果、振動ミルでの混入不純物は F が主で 0.4 原子%以下であった。

(2) サイクル寿命は、参考例 1 の寿命回数を 1.0 として規格化した。

(3) 調製に使用した振動ミルは中央化工機(株)製、Model 1-MB-1 を使用した。

【0176】実施例 7～8 および参考例 3～4

本発明のリチウム二次電池用負極電極材の合金粒子は、非化学量論比組成であることを示す。

【0177】表 3、4 に示す様に、金属スズ粉末、コバルト粉末を元素比を変えて、実施例 1 と同様の方法で振動ミルで振動を与えて Sn-Co 合金粉末を得た。得られた Sn-Co 合金粉末から、実施例 1 と同様の方法で、負極を作製し、さらにリチウム二次電池を作製し、充放電を行って求めた容量、充放電クーロン効率及びサイクル寿命の評価を行った。

【0178】図 8 は本発明の実施例 7 の振動ミル処理後の X 線回折チャートを示す図、図 9 は本発明の実施例 8 の振動ミル処理後の X 線回折チャートを示す図、図 10 は参考例 3 のガスアトマイズ処理後の X 線回折チャートを示す図、図 11 は参考例 4 の振動ミル処理後の X 線回

折チャートを示す図である。その結果を表 3 および表 4 に、前述の実施例 3、実施例 4 と共に示す。

【0179】なお、参考例 3 では、金属粉末の調製にガスアトマイズを用いた。ガスアトマイズの処理条件は以下の通りであった。平均粒度 1.0 ミクロンの金属スズ粉末、平均粒度 3 ミクロンのコバルト粉末を元素比 2.0:8.0 で混合し、ガスアトマイズ装置のルツボに導入し真空引きしてアルゴンガスに雰囲気を置換した後、溶融して溶湯を形成し、アルゴンガスを噴霧ガスとして使用して、アトマイズ法にて合金粉末を得た。平均粒径は、測定の結果 7 ミクロンであった。

【0180】Sn-Co 合金では、 Sn_2Co_3 、 $SnCo$ 、 Sn_2Co が金属間化合物であることが一般的に広く知られている。これらの金属間化合物は、スズとコバルトの原子比が簡単な整数比で表されている。

【0181】表 3 および表 4 は、上記金属間化合物と同一の比率あるいは異なった比率の、すなわち実施例 3、4、5、7 までと参考例 3、4 で調製した非晶質スズ-コバルト合金粉末の組成及び X 線回折データ、合金粉末から作製した電極を対極にリチウムを用いて充放電を行って求めた容量、合金粉末から作製した負極とコバルト酸リチウム ($LiCoO_2$) から作製した正極からなる

リチウム二次電池の充放電クーロン効率及びサイクル寿命をまとめて示したものである。なお、実施例7のズズ-コバルト合金粉末の組成は $\text{Sn}_{0.2}\text{Co}_0$ の組成比に近い組成になっている。

【0182】表3および表4からは、金属間化合物の組成比、即ち化学量論組成からずれた方が非晶質化が起き

やすく、サイクル寿命も長いことがわかる。なお、ここでは示していないが、コバルト元素以外の遷移金属元素との合金も同様の結果であった。

【0183】

【表3】

表3

$\text{Sn}_x - \text{Co}_y$	参考例 3	実施例 7	実施例 4
組成	x	2	67
	y	3	33
調製条件 処理時間 (h)	ガスアトマイズ	振動ミル	振動ミル
		30h	30h
ピーク1の 2θ (deg.)	30.4	35.3	35.3
ピーク1半値幅 (deg.)	0.3	0.5	1.0
ピーク1結晶子サイズ Å	307	166	92
ピーク2の 2θ (deg.)	32.7	43.6	44.8
ピーク2半値幅 (deg.)	0.3	0.6	1.6
ピーク2結晶子サイズ Å	346	154	58
充放電効率 1回目	71	80	82
充放電効率 3回目	98	97	98
放電容量 (mAh/g)	177	390	380
サイクル寿命	1.0	3.8	4.6

【0184】

【表4】

表 4

$Sn_x - Co_y$	実施例 8	参考例 4	実施例 3
組成	x	57.1	1
	y	42.9	1
調製条件	振動ミル	振動ミル	振動ミル
処理時間 (h)	30h	15h	15h
ピーク 1 の 2θ (deg.)	28.4	35.4	30.1
ピーク 1 半値幅 (deg.)	0.7	0.5	1.8
ピーク 1 結晶子サイズ Å	130	166	47
ピーク 2 の 2θ (deg.)	44.7	44.9	43.6
ピーク 2 半値幅 (deg.)	0.7	0.7	2.4
ピーク 2 結晶子サイズ Å	136	137	98
充放電効率 1 回目	75	70	67
充放電効率 3 回目	97	97	97
放電容量 (mAh/g)	280	240	240
サイクル寿命	4.6	2.7	3.7

【0185】(注) サイクル寿命は、参考例 3 の寿命回数を 1.0 として規格化した。

【0186】実施例 9

本発明のリチウム二次電池用負極電極材の合金粒子の非晶質化と電極及び電池性能を示す。

【0187】表 5 に示す様に、金属スズ粉末、コバルト粉末を元素比を変えて、実施例 1 と同様の方法で振動ミルで振動を与えて $Sn - Co$ 合金粉末を得た。得られた $Sn - Co$ 合金粉末から、実施例 1 と同様の方法で、負極を作製し、さらにリチウム二次電池を作製し、充放電を行って求めた容量、充放電クーロン効率及びサイクル寿命の評価を行った。

【0188】その結果を表 5 に、前述の実施例 4 と共に示す。図 12 は本発明の実施例 9 及び実施例 4 の振動ミル処理後の X 線回折チャートを示す図である。表 5 は、

実施例 9 と実施例 4 において、各種調製条件で調製した非晶質スズ合金粉末の非晶質化の程度と、電極及び電池性能をまとめたものである。

【0189】表 5 の結果から、ほぼ同一のスズ含有量であれば、非晶質スズ合金粉末の非晶質化が進むと電池の充放電サイクル寿命が伸びることがわかる。サイクル寿命と回折角 $2\theta = 42^\circ \sim 45^\circ$ のピーク 2 の半値幅から計算される結晶子サイズの方が $2\theta = 28^\circ \sim 36^\circ$ のピーク 1 のそれより相関が強いようである。

【0190】なお、ここでは示していないが、コバルト元素以外の遷移金属元素との合金も同様の結果であった。

【0191】

【表 5】

表 5

Sn _x - Co _y	実施例 9	実施例 4
仕込み比率	Sn : Co	Sn : Co
原子比	= 61 : 39	= 61 : 39
組成	Sn _{0.61} Co _{0.39}	Sn _{0.61} Co _{0.39}
調製条件	振動ミル	振動ミル
処理時間 (h)	10h	30h
ピーク 1 の 2θ (deg.)	35.3	35.3
ピーク 1 半値幅 (deg.)	0.9	1.0
ピーク 1 結晶子サイズ Å	101	92
ピーク 2 の 2θ (deg.)	43.6	44.8
ピーク 2 半値幅 (deg.)	1.0	1.6
ピーク 2 結晶子サイズ Å	87	58
規格化サイクル寿命	1.0	1.7

【0192】(注)

(1) ICP 分析の結果、不純物は Fe が主で 0.4 原子% 以下であった。

(2) サイクル寿命は、実施例 9 の寿命回数を 1.0 として規格化した。

【0193】実施例 10～11

本発明のリチウム二次電池用負極電極材の合金粒子の非晶質化と電極及び電池性能を示す。

【0194】表 6 に示す様に、平均粒径 1.0 ミクロンの金属スズ粉末、平均粒径 1～3 ミクロンのコバルト粉末を元素比 6.0 : 4.0 で混合し、ドイツ フリッヒュ社製 P-5 遊星型ボールミル装置のステンレススチール (8.5, 3% Fe - 1.8% Cr - 9% Ni - 2% Mn - 1% Si - 0.15% S - 0.07% C) 製の 4.5cc 容器に、原料 5g と直 径 1.5mm のステンレス製ボールを 12 個入れて、容器内をアルゴンガスで置換の後容器の蓋をして、加速度 1.7G で 4 時間 (実施例 10) より 10 時間 (実施例 11) 処理を施して Sn - Co 合金粉末を得た。

【0195】得られた粉末の組成分析を X 線マイクロアナリシス (XMA) で測定した。XMA の分析結果からは、遊星型ボールミルの容器及びボールの成分が処理条件によって混入することが判明した。

【0196】得られた金属粉末を、線元に Cu の K_α 線を用いた広角 X 線回折分析を行った。遊星型ボールミル処

理後の実施例 10 と実施例 11 の金属粉末の X 線回折チャートは図 13 に示した。遊星型ボールミル処理時間増やすことによって、半値幅がさらに広がっていることが分かる。

【0197】なお、図 4.5, 4.6 に図 13 の実施例 10, 11 の X 線回折チャートの拡大図を示す。

【0198】また、得られた Sn - Co 合金粉末から、実施例 1 と同様の方法で、負極を作製し、さらにリチウム二次電池を作製し、充放電を行って求めた容量、充放電クロニクル効率及びサイクル寿命の評価を行った。

【0199】その結果を表 6 に示す。表 6 は、実施例 10 と実施例 11 において、各種調製条件で調製した非晶質スズ合金粉末の非晶質化の程度と、電極及び電池性能をまとめたものである。

【0200】表 6 の結果から、ほぼ同一のスズ含有量であれば、非晶質スズ合金粉末の非晶質化が進むと電池の充放電サイクル寿命が伸びることがわかる。サイクル寿命と回折角 2θ = 42°～45° のピーク 2 の半値幅から計算される結晶子サイズの方が 2θ = 28°～36° のピーク 1 のそれより相関が強いようである。

【0201】なお、ここでは示していないが、コバルト元素以外の遷移金属元素との合金も同様の結果であった。

【0202】

【表 6】

表 6

Sn _x - Co _y	実施例 10	実施例 11
仕込み比率	Sn : Co	Sn : Co
原子比	= 60 : 40	= 60 : 40
XMA 組成	Sn ₆₀ Co ₂₀ Fe ₁₀ Cr ₁₀	Sn ₆₀ Co ₂₀ Fe ₁₀ Cr ₁₀
調製条件	遊星ボールミル 17G	遊星ボールミル 17G
処理時間 (h)	4h	10h
ピーク 1 の 2θ (deg.)	35.5	33.8
ピーク 1 半価幅 (deg.)	0.8	0.9
ピーク 1 結晶子サイズ Å	110	98
ピーク 2 の 2θ (deg.)	44.7	44.5
ピーク 2 半価幅 (deg.)	0.9	1.3
ピーク 2 結晶子サイズ Å	104	68
規格化サイクル寿命	1.0	1.2

【0203】(注)

(1) サイクル寿命は、実施例 10 の寿命回数を 1.0 として規格化した。

(2) 調製に使用した遊星ボールミルはドイツフリッチャーフ製遊星ボールミル P-7 を使用した。

【0204】実施例 12～15

本発明のリチウム二次電池用負極電極材の合金粒子の非晶質化と電極及び電池性能を示す。

【0205】表 7、8 に示す様に、金属スズ粉末、コバルト粉末、炭素粉末を元素比を変えて、遊星型ボールミルまたは回転粉碎機を用いて Sn - Co 合金粉末を得た。

【0206】得られた Sn - Co 合金粉末から、実施例 1 と同様の方法で、負極を作製し、さらにリチウム二次電池を作製し、充放電を行って求めた容量、充放電クローリング効率及びサイクル寿命の評価を行った。

【0207】図 14 は本発明の、実施例 12 の遊星ボールミル処理後の X 線回折チャート、実施例 13 の回転粉碎処理後の X 線回折チャート、実施例 14 の回転粉碎処理後の X 線回折チャート、実施例 15 の回転粉碎および

遊星ボールミル処理後の X 線回折チャート、をまとめて示した図である。

【0208】なお、図 41～44 に図 14 の実施例 12～15 の X 線回折チャートの拡大図を示す。

【0209】その結果を表 7 および表 8 に示す。表 7 および表 8 は、実施例 12～15 において、各種調製条件で調製した非晶質スズ合金粉末の非晶質化の程度と、電極及び電池性能をまとめたものである。図 15 は本発明の実施例 12～15 のリチウム二次電池の I-C 充放電サイクル寿命を示す図である。

【0210】表 7 および表 8 の結果から、ほぼ同一のスズ含有量であれば、非晶質スズ合金粉末の非晶質化が進むと電池の充放電サイクル寿命が伸びることがわかる。サイクル寿命と回折角 2θ = 42°～45° のピーク 2 の半価幅から計算される結晶子サイズの方が 2θ = 28°～36° のピーク 1 のそれより相関が強いようである。なお、ここでは示していないが、コバルト元素以外の遷移金属元素との合金も同様の結果であった。

【0211】

【表 7】

表 7

Sn _x - Co _y	実施例 12	実施例 13
仕込み比率	Sn : Co : C =	Sn : Co : C =
原子比	40.5 : 53.9 : 5.6	40.5 : 53.9 : 5.6
組成	未測定	未測定
調製条件 処理時間 (h)	遊星ボールミル 17.5G × 2h	リング状媒體 回転粉砕機 1500rpm × 1h
ピーク 1 の 2θ (deg.)	30.4	35.6
ピーク 1 半値幅 (deg.)	0.8	0.7
ピーク 1 結晶子サイズ Å	111	118
ピーク 2 の 2θ (deg.)	43.3	44.4
ピーク 2 半値幅 (deg.)	1.7	1.8
ピーク 2 結晶子サイズ Å	54	51
規格化サイクル寿命	1.0	2.0

【0212】

【表8】

表 8

Sn _x - Co _y	実施例 14	実施例 15
仕込み比率	Sn : Co : C =	Sn : Co : C =
原子比	40.5 : 53.9 : 5.6	40.5 : 53.9 : 5.6
組成	未測定	未測定
調製条件 処理時間 (h)	リング状媒体 回転粉碎機 1500rpm × 1h	リング状媒体 回転粉碎機 1500rpm × 1h 遊星ボールミル 17.5G × 2h
ピーク 1 の 2θ (deg.)	30.8	プロードで測定不能
ピーク 1 半値幅 (deg.)	1.05	—
ピーク 1 結晶子サイズ Å	82	~ 0
ピーク 2 の 2θ (deg.)	43.9	プロードで測定不能
ピーク 2 半値幅 (deg.)	1.8	—
ピーク 2 結晶子サイズ Å	46	~ 0
規格化サイクル寿命	2.7	8.5

【0213】(注)

(1) サイクル寿命は、実施例 12 の寿命回数を 1, 0 として規格化した。
 (2) 調製に使用した遊星ボールミルはドイツフリッチャーフ製遊星型ボールミル P-7 を使用した。リング状媒体回転粉碎機には(株)奈良機械製作所 M I C R O S を使用した。

【0214】参考例 5

結着剤として実施例 10 の 2 重量% のカルボキシメチルセルロース (CMC)、3 重量% のポリビニルアルコール (PVA) を、5 重量% のポリフッ化ビリニデン (PVDF) に替えて、溶媒は水に替えて、N-メチル-2-ピロリドンを使用する以外は実施例 10 と同様に電極を形成した。

【0215】さらにリチウム二次電池を作製し、充放電を行って求めた容量、充放電クロン効率及びサイクル寿命の評価を行った。その結果を表 9 に、前述の実施例 10 と共に示す。

【0216】表 9 は、実施例 10 で作製した電極の水溶性高分子の結着剤をポリフッ化ビリニデン (PVDF) に替えて、作製した参考例 5 の電池の充放電特性を比較したものである。

【0217】表 9 の結果からは、フッ素樹脂系の結着剤より、水溶性高分子系の結着剤を用いて、非晶質スズ合金粉末から電極を形成した方が、電池の充放電サイクル寿命が伸びることがわかる。この理由としては、従来の黒鉛等のカーボン材料を用いた電極に比べて、スズ合金粉末が充電時にリチウムと合金化して膨張すること、カーボン材料に比べて合金粉末が電解液を吸収できないことなどから、水溶性高分子系の結着剤を用いた方が、金属粉との接着力が高く、多孔質で保液率の高い活性質層(電極材料層)を形成することができるのではないかと推察される。

【0218】

【表 9】

表 9

Sn _x - Co _y	実施例 10	参考例 5
仕込み比率	Sn : Co	Sn : Co
原子比	= 60 : 40	= 60 : 40
XMA 組成	Sn _{0.9} Co _{0.1} Fe _{0.9} Cr _{0.1}	Sn _{0.9} Co _{0.1} Fe _{0.9} Cr _{0.1}
調製条件 処理時間 (h)	遊星ボールミル 17G × 4h	遊星ボールミル 17G × 4h
微細材料層形成の接着剤	CMC : 2wt % PVA : 3wt %	PVDF : 5wt %
充放電効率 1回目	76	15
充放電効率 3回目	98	23
規格化サイクル寿命	1.0	0.05

【0219】(注) サイクル寿命は、実施例 10 の寿命回数を 1, 0 として規格化した。

【0220】実施例 16

〔非晶質相を有する他の合金粉末材料の評価〕本発明の電極構造体に用いる他の合金材料として、更に次の表 10 もよび表 11 の材料を実施例 1～15 と同様の操作で調製し、X 線回折分析を行ない、ピークの半価幅、結晶子サイズ、充放電クーロン効率、及び電池のサイクル寿命を求めた。その結果を表 10 もよび表 11 に示す。

【0221】また、図 16～図 36 に各試料の合金材料を処理した X 線回折チャートを示す。図 16 は実施例 16 の No. 1 の材料、図 17 は実施例 16 の No. 2 の材料、図 18 は実施例 16 の No. 3 の材料、図 19 は実施例 16 の No. 4 の材料、図 20 は実施例 16 の No. 5 の材料の各々をミル処理前と処理後の X 線回折チャートを示す図である。

【0222】図 21 は実施例 16 の No. 7 の材料、図 22 は実施例 16 の No. 8 の材料、図 23 は実施例 1

6 の No. 9 の材料、図 24 は実施例 16 の No. 11 の材料の各々をミル処理後の X 線回折チャートを示す図である。

【0223】図 25 は実施例 16 の No. 16 の材料、図 26 は実施例 16 の No. 17 の材料、図 27 は実施例 16 の No. 18 の材料の各々をミル処理前と処理後の X 線回折チャートを示す図である。

【0224】図 28 は実施例 16 の No. 20 の材料、図 29 は実施例 16 の No. 21 の材料、図 30 は実施例 16 の No. 22 の材料、図 31 は実施例 16 の No. 24 の材料、図 32 は実施例 16 の No. 25 の材料、図 33 は実施例 16 の No. 26 の材料、図 34 は実施例 16 の No. 27 の材料、図 35 は実施例 16 の No. 28 の材料、図 36 は実施例 16 の No. 29 の材料の各々をミル処理後と処理後の X 線回折チャートを示す図である。

【0225】

【表 10】

表 10

No.	原料仕込 (原子比率)	ピーク 回折角 2θ deg.	半値幅 deg.	結晶子 サイズ A	充放電 効率 %	規格化 サイクル 寿命
1	$\text{Sn}_{50}\text{Ni}_{50}$	30.3	1.1	125	97	5.2
2	$\text{Sn}_{50}\text{Cu}_{50}$	30.0	0.5	123	95	6.2
3	$\text{Sn}_{50}\text{Bi}_{10}\text{Co}_{40}$	27.1	0.3	431	84	1.0
4	$\text{Sn}_4\text{Co}_8\text{Li}_N$	35.0	1.0	92	86	5.0
5	$\text{Sn}_{50}\text{Co}_{27.5}\text{C}_{16}\text{Mg}_{12.5}$	43.3	2.31	50	100	26.2
6	$\text{Sn}_{50}\text{Co}_{50}\text{Fe}_{50}$	35.4	0.7	144	98	12.5
7	$\text{Sn}_{50}\text{Co}_{20}\text{Ni}_{30}$	43.3	1.1	68	98	13.2
8	$\text{Sn}_{50}\text{Co}_{34}\text{Cu}_{12}$	43.2	1.4	85	98	28.7
9	$\text{Sn}_{50}\text{Co}_{20}\text{Ti}_{30}$	43.4	2.3	40	99	15.5
10	$\text{Sn}_{50}\text{Co}_{12}\text{Zr}_{18}$	44.7	1.1	85	98	10.5
11	$\text{Sn}_{50}\text{Co}_{20}\text{Ni}_{30}$	35.3	0.5	174	98	12.5
12	$\text{Sn}_{50}\text{Co}_{20}\text{Mo}_{30}$	35.32	0.6	177	99	8.5
13	$\text{Sn}_{50}\text{Co}_{20}\text{Ag}_{30}$	35.3	0.59	173	99	15.0
14	$\text{Sn}_{50}\text{Co}_{20}\text{Mg}_{30}$	35.4	0.6	169	100	20.0

【0226】

【表10】

表 11

No.	原料仕込 (原子比率)	ピーク 屈折角 2θ deg.	半値幅 deg.	結晶子 サイズ Å	充放電 効率 %	規格化 サイクル 寿命
15	Sn ₆₂ Co ₂₈ Si ₂	35.3	0.4	248	99	7.5
16	Sn ₆₂ Co ₂₈ Ni ₂ As ₄	35.3	0.7	144	98	15.0
17	Sn ₆₂ Co ₂₈ Fe ₁ As ₄	35.7	0.7	140	98	13.5
18	Sn ₄₀ Fe ₅₀ C _{1.5}	44.8	1.3	89	100	7.8
19	Sn ₆₂ Co ₂₈ C ₄ Li _{1.5} As ₄	43.7	1.8	84	99	11.5
20	Sn ₆₂ Co ₂₈ La _{1.5} C ₄	44.0	2.5	36	100	27.5
21	Sn ₆₂ Co ₂₈ Zn _{1.5}	44.9	1.1	106	98	15.0
22	Sn ₆₂ Fe ₂₈ Co _{1.5}	44.5	1.1	81	98	11.0
23	Sn ₆₂ Cu ₂₈ Zr _{1.5}	37.6	10	9	98	10.0
24	Sn ₆₂ Cu ₂₈ Zr _{1.5} Al _{1.5}	38.9	8.0	11	99	18.7
25	Sn ₆₂ Cu ₂₈ Zr _{1.5} Al _{1.5} C ₄	42.5	3.4	26	99	20.0
26	Sn ₆₂ Cu ₂₈ Nb _{1.5}	42.2	1.5	61	98	15.7
27	Sn ₆₂ Ni ₂₈ Fe _{1.5} B ₄	43.7	1.1	81	98	15.0
28	Sn ₆₂ Ni ₂₈ Nb _{1.5}	43.6	1.7	52	98	14.1
29	Sn ₆₂ Co ₂₈ CuAl _{1.5}	43.5	1.6	56	99	27.3

【0227】表10および表11は、表1から表9までに調製した以外の各種非晶質スズ合金粉末の特性をまとめたものである。表には、X線屈折ピークに対する半値幅と計算される結晶子サイズと、3サイクル目の充放電クーロン効率、及びNo. 3の合金粉末から調製した電極を負極に実施例同様に作製した電池のサイクル寿命の回数を1.0として規格化した値を示した。

【0228】合金調製の装置としては、主に遊星ボールミルを用いた。原料としては、No. 3にSn₇₂Bi₂₇合金を、No. 4にLi_{1.5}N合金を、No. 19にLi_{1.5}Al_{1.5}合金を用いたのを除き、純金属粉末を原料として使用した。

【0229】なお、表には調製された合金粉末の組成の分析値を示していないが、調製に使用した遊星ボールミルの容器とボールにステンレス製を使用したために、主にFe、ついでNi、Crが合金粉末に混入している。さらに、原料に酸素と結合しやすいZr、Tiを使用した場合には上記ステンレス材料の成分の混入量が増している。No. 24の場合、XMA分析結果からは、サン

ブリング箇所にもよるが、組成は、Sn_{36.0}Cu_{7.1}Zr_{18.0}Al_{9.8}Fe_{19.6}Cr_{5.9}Ni_{2.9}Mn_{0.5}であった。

【0230】表10および表11の結果からは、スズ以外の元素の種類と比率を選択することによって、結晶子サイズを小さくし非晶質化を進めることができ、電池のサイクル寿命を伸ばすことができる事がわかる。

【0231】実施例17

本実施例は、実施例16等の本発明により調製した非晶質スズ合金粉末から作製した電極と対極に金属リチウムを使用し、電解液に前記実施例1に使用した電解液1MのLiBF₄/EC-DMCを使用し、セパレータには厚み2.5ミクロンの微孔性ポリプロピレンフィルムと厚み7.0ミクロンのポリプロピレン不織布を用い、セルを形成し、充放電を行い、電極材料層の重量当たりの最大の電極容量を計測した。

【0232】その結果を下記の表12に示す。

【0233】

【表12】

表 12

	合金粉末の元素組成比	電極面重量当たりの最大容量 mAh/g
表10 No.6 (実施例15)	Sn ₅₂ Co ₃₀ Fe ₁₈	490
実施例9	Sn ₅₀ Co ₄₀	520
表10 No.7	Sn ₅₀ Co ₃₀ Ni ₂₀	280
表10 No.8	Sn ₅₀ Co ₃₀ Cu ₂₀	420
表10 No.9	Sn ₅₀ Co ₃₀ Ti ₁₀	470
表10 No.10	Sn ₅₀ Co ₃₀ Zr ₁₀	410
表10 No.11	Sn ₅₀ Co ₃₀ Nb ₂₀	470
表10 No.12	Sn ₅₀ Co ₃₀ Mo ₂₀	470
表10 No.13	Sn ₅₀ Co ₃₀ Ag ₂₀	440
—	Sn ₅₀ Co ₃₀ Ce ₂₀	550
表11 No.15 (実施例15)	Sn ₅₀ Co ₃₀ Si ₂₀	700

【0234】現在市販されているリチウムイオン電池の負極材料で黒鉛の理論容量が3.72 mAh/g程度であり黒鉛から成る電極材料層の重量当たりの容量は3.00 mAh/g程度であるので、本発明の上記表10のNo.7を除く材料が如何に高い容量値を有しているかが分かる。

【0235】参考として、図3.7、図3.8、図3.9に、表10のNo.1、表10のNo.2、実施例2の電池の充放電曲線を示した。

【0236】また、図4.0に、参考例6として銅箔上に電解メッキにより形成した金属スズ電極を負極に用いた電池の充放電曲線を示した。なお、金属スズ電極は下記の様にして作製したものを用いた。

【0237】本発明の電池では、いずれもメッキスズ電極の電池に比較してスムーズな充放電カーブを示すことがわかる。

【0238】(電解メッキ金属スズ電極:図4.0の電池の負極)アセトンとイソプロピルアルコールで脱脂洗浄し乾燥した厚み1.8 μmの銅箔をカソード、スズ板をアノードとし、カソードとアノード間を6 cmとし、下記組成の硫酸銅の添加をしない電解液中、液温2.5℃で、搅拌を行いながら、カソードとアノード間に直流電界を印加して、カソード電流密度を、1.0 mA/cm²とし、20℃/cm²通電して、金属スズから構成される層1.02を形成した。なお、この時のカソードとアノ-

ド間の電圧は1 Vであった。

【0239】(電解液組成)

硫酸第1スズ 4.0 g/l

硫酸 6.0 g/l

ゼラチン 2 g/l

溶媒は水を用いた。

【0240】水洗した後に、6.0 g/l、Na₃PO₄・1.2H₂Oを溶解した水溶液中で、60℃の液温で、60秒間、処理した後に、水洗し、150℃で減圧乾燥し電極構造体を作製した。

【0241】得られた金属スズから構成される電極材料層の厚みは4.0ミクロンであった。得られたメッキ層のX線回折ビークは、金属スズのビークであり、半価幅の狭い、結晶相であると判断できるものであった。

【0242】(リチウムとの電気化学的な挿入脱離による膨張評価)得られた上記電極構造体をカソードとして、リチウム金属をアノードとして、電解液に1M(モル/リットル)の四フッ化ホウ酸リチウムLiBF₄のエチレンカーボネートとジメチルカーボネートの1:1混合溶液を用いて、カソード電流密度2 mA/cm²で1.5時間通電して、カソードヘリチウム金属析出(挿入反応)による合金化を行い、1 mA/cm²で1.2V(v. s. Li+/Li⁺)まで溶出(脱離反応)を行い、電極構造体の材料層の厚みの増加を測定してリチウムの挿入脱離後の膨張の割合を評価した。

【0243】表13は、本発明の実施例で作製した電極と対極に金属リチウム極を使用し、電解液に前記実施例に使用した電解液1MのLiBF₄/EC-DMCを使用し、セパレータには厚み25ミクロンの微孔性ポリプロピレンフィルムと厚み70ミクロンのポリプロピレン不織布を用い、セルを形成し、充放電を行い、電極の厚みの増加を計測し、本発明の非晶質スズ合金粉末をスズ金属粉末に替えて作製した参考例6の電極の膨張率を1.0として規格化して、まとめたものである。

【0244】本発明の非晶質合金粉末からなる電極は充放電によっても厚み方向の膨張が少ないことがわかる。

【0245】
【表13】

表13

実施例／参考例	膨張率の比
表10 No.1 (実施例16) ／参考例6	0.30
実施例2／参考例6	0.41
表10 No.2／参考例6	0.64
表10 No.4／参考例6	0.32
表11 No.19 (実施例16) ／参考例6	0.23
表10 No.5／参考例6	0.25
参考例3／参考例6	0.68
実施例15／参考例6	0.35

【0246】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、リチウムの酸化反応とリチウムイオンの還元反応を利用した二次電池において、負極が充放電サイクルを繰り返すと電極が膨張して集電能が低下し充放電サイクル寿命が伸びないという問題を解決できる電極構造体が提供される。ひいては、サイクル寿命の長い、放電曲線のならかな、高容量、高エネルギー密度の二次電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の電極構造体の構造の一例を模式的に示す断面図である。

【図2】本発明の二次電池構成の一例を示す概略断面構成図である。

【図3】単層式偏平型電池の構造を示す断面図である。

【図4】スパイラル式内巻型電池の構造を示す断面図である。

【図5】本発明の実施例3の振動ミル処理後のX線回折チャートを示す図である。

【図6】本発明の実施例4振動ミル処理後のX線回折チャートを示す図である。

【図7】本発明の実施例4にて調製した非晶質Sn-C合金粉末の粒度分布を示す図である。

【図8】本発明の実施例7の振動ミル処理後のX線回折

チャートを示す図である。

【図9】本発明の実施例8の振動ミル処理後のX線回折チャートを示す図である。

【図10】参考例3のガスマスクローバー処理後のX線回折チャートを示す図である。

【図11】参考例4の振動ミル処理後のX線回折チャートを示す図である。

【図12】本発明の実施例9及び実施例4の振動ミル処理後のX線回折チャートを示す図である。

【図13】本発明の実施例10及び実施例11の遠心ボルトミル処理後のX線回折チャートを示す図である。

【図14】本発明の実施例12～15の粉砕処理(非晶質化)後のX線回折チャートを示す図である。

【図15】本発明の実施例12～15のリチウム二次電池の1C充放電サイクル寿命を示す図である。

【図16】本発明の実施例16のNo.1の材料をミル処理前と処理後のX線回折チャートを示す図である。

【図17】本発明の実施例16のNo.2の材料をミル処理前と処理後のX線回折チャートを示す図である。

【図18】本発明の実施例16のNo.3の材料をミル処理前と処理後のX線回折チャートを示す図である。

【図19】本発明の実施例16のNo.4の材料をミル処理前と処理後のX線回折チャートを示す図である。

【図20】本発明の実施例16のNo.5の材料をミル

処理前と処理後のX線回折チャートを示す図である。

【図21】本発明の実施例16のNo.7の材料をミル処理後のX線回折チャートを示す図である。

【図22】本発明の実施例16のNo.8の材料をミル処理後のX線回折チャートを示す図である。

【図23】本発明の実施例16のNo.9の材料をミル処理後のX線回折チャートを示す図である。

【図24】本発明の実施例16のNo.11の材料をミル処理後のX線回折チャートを示す図である。

【図25】本発明の実施例16のNo.16の材料をミル処理前と処理後のX線回折チャートを示す図である。

【図26】本発明の実施例16のNo.17の材料をミル処理前と処理後のX線回折チャートを示す図である。

【図27】本発明の実施例16のNo.18の材料をミル処理前と処理後のX線回折チャートを示す図である。

【図28】本発明の実施例16のNo.20の材料をミル処理後のX線回折チャートを示す図である。

【図29】本発明の実施例16のNo.21の材料をミル処理後のX線回折チャートを示す図である。

【図30】本発明の実施例16のNo.22の材料をミル処理後のX線回折チャートを示す図である。

【図31】本発明の実施例16のNo.24の材料をミル処理後のX線回折チャートを示す図である。

【図32】本発明の実施例16のNo.25の材料をミル処理後のX線回折チャートを示す図である。

【図33】本発明の実施例16のNo.26の材料をミル処理後のX線回折チャートを示す図である。

【図34】本発明の実施例16のNo.27の材料をミル処理後のX線回折チャートを示す図である。

【図35】本発明の実施例16のNo.28の材料をミル処理後のX線回折チャートを示す図である。

【図36】本発明の実施例16のNo.29の材料をミル処理後のX線回折チャートを示す図である。

【図37】本発明の実施例16の表10のNo.1の電池の充放電曲線を示す図である。

【図38】本発明の実施例16の表10のNo.2の電池の充放電曲線を示す図である。

【図39】本発明の実施例2の電池の充放電曲線を示す図である。

【図40】参考例6の電池の充放電曲線を示す図である。

る。

【図41】図14の実施例12のX線回折チャートの拡大図である。

【図42】図14の実施例13のX線回折チャートの拡大図である。

【図43】図14の実施例14のX線回折チャートの拡大図である。

【図44】図14の実施例15のX線回折チャートの拡大図である。

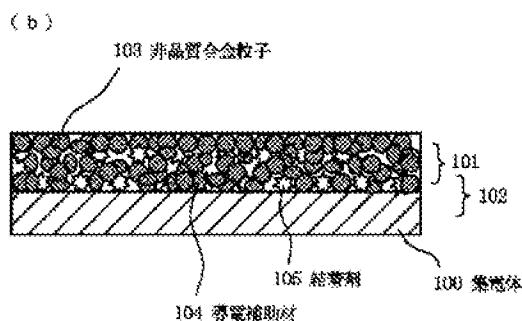
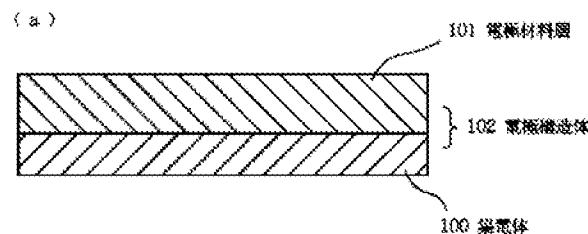
【図45】図13の実施例10のX線回折チャートの拡大図である。

【図46】図13の実施例11のX線回折チャートの拡大図である。

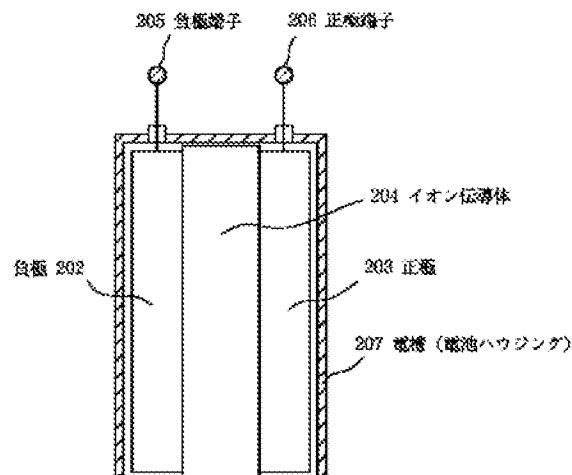
【符号の説明】

- 100 集電体
- 101 電極材料層
- 102 電極構造体
- 103 非晶質合金粒子
- 104 電極補助材
- 105 結着剤
- 202、301、403 負極
- 203、303、406 正極
- 204、302、407 イオン伝導体
- 205 負極端子
- 206 正極端子
- 207 電槽（ハウジング）
- 304 負極キャップ
- 305 正極缶
- 306、410 ガスケット
- 401 負極集電体
- 402 負極層
- 404 正極集電体
- 405 正極層
- 408 負極缶
- 409 正極キャップ
- 411 絶縁板
- 412 負極リード
- 413 正極リード
- 414 安全弁

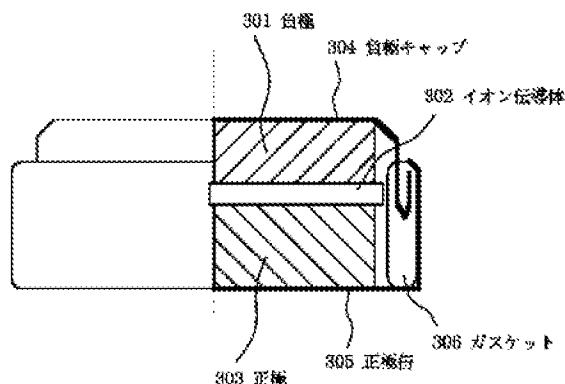
【図1】



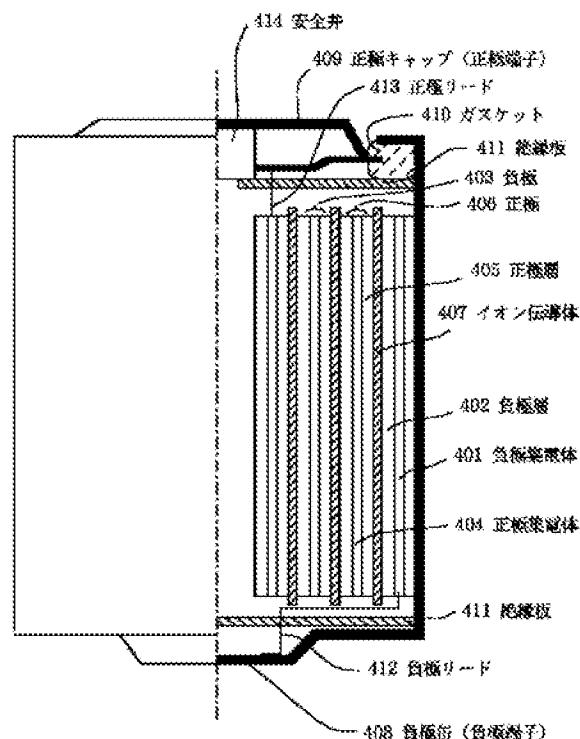
【図2】



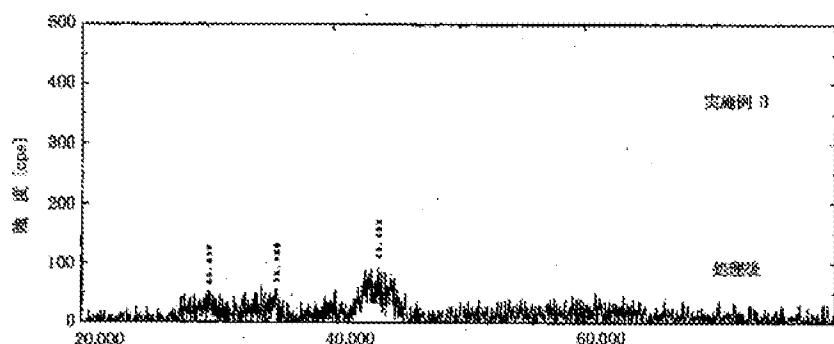
【図3】



【図4】

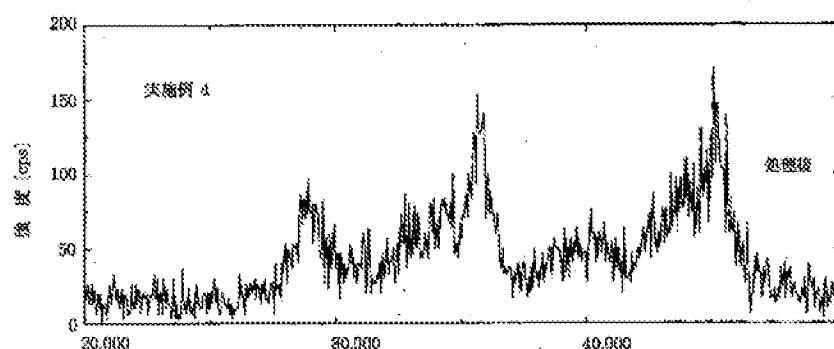


【図5】



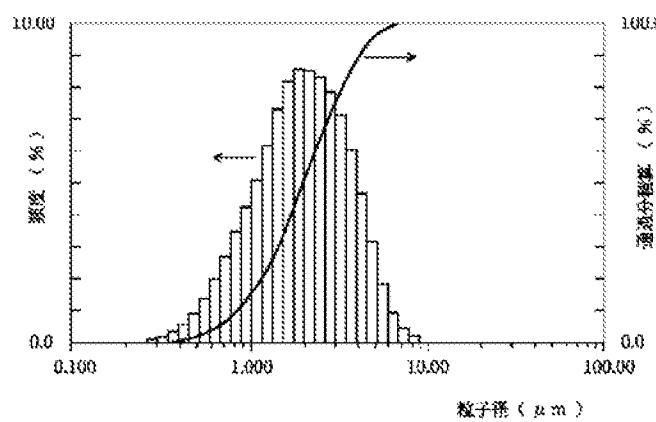
2σ [°]

【図6】

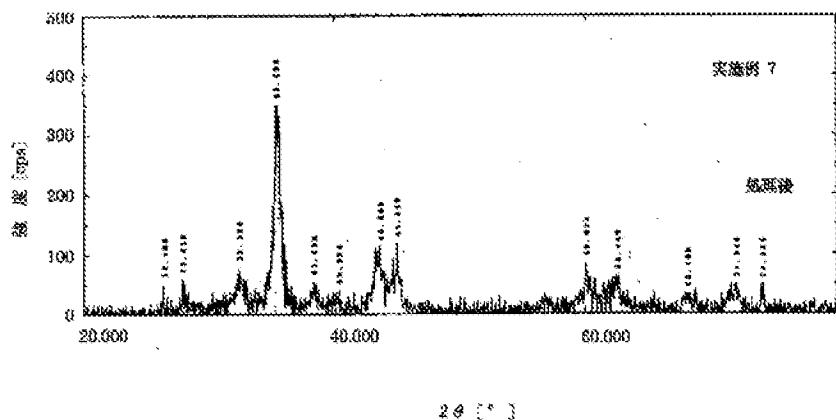


2σ [°]

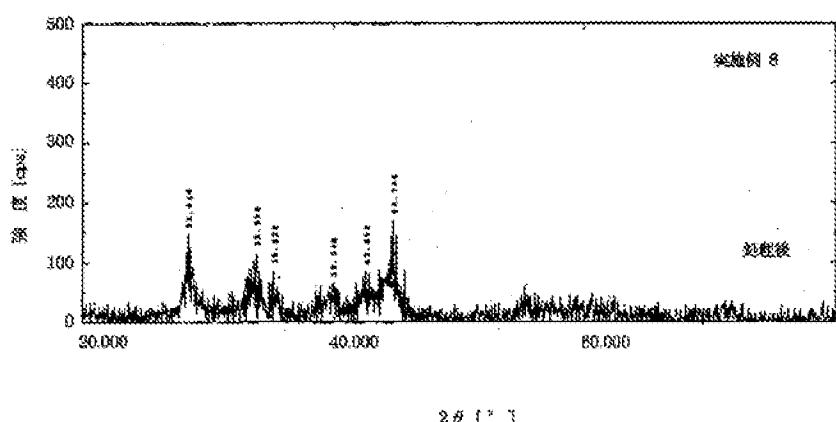
【図7】



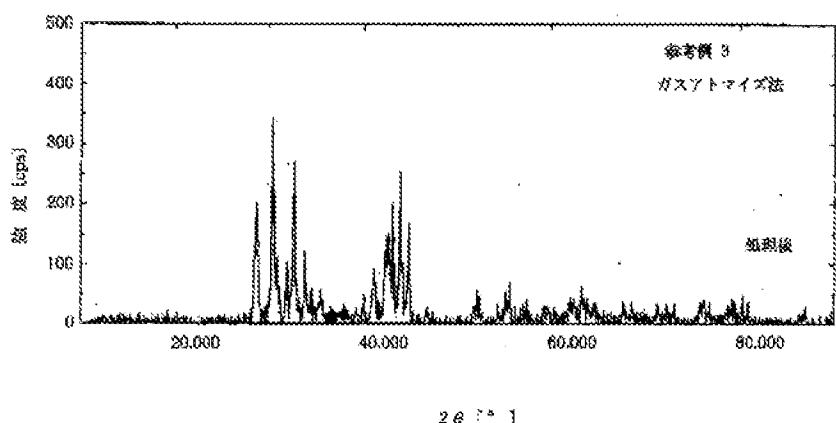
【図8】



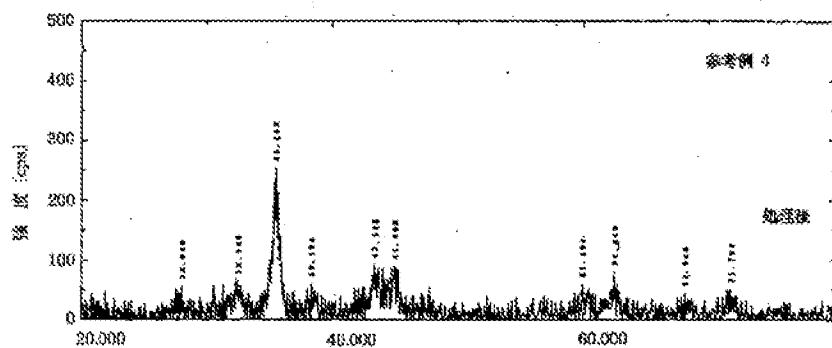
【図9】



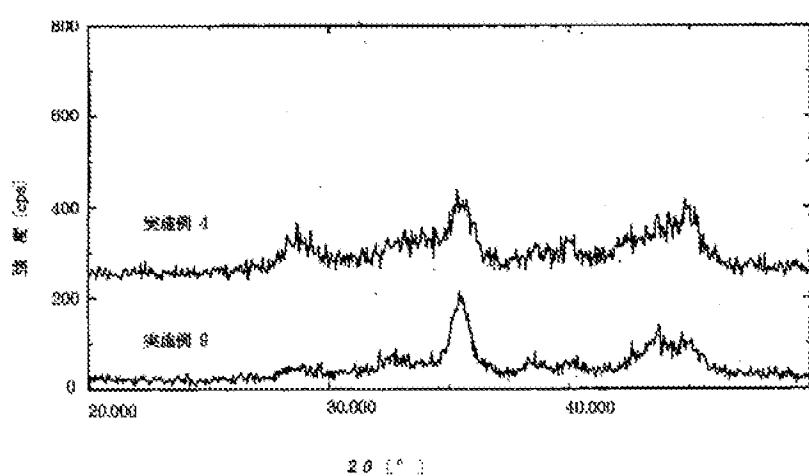
【図10】



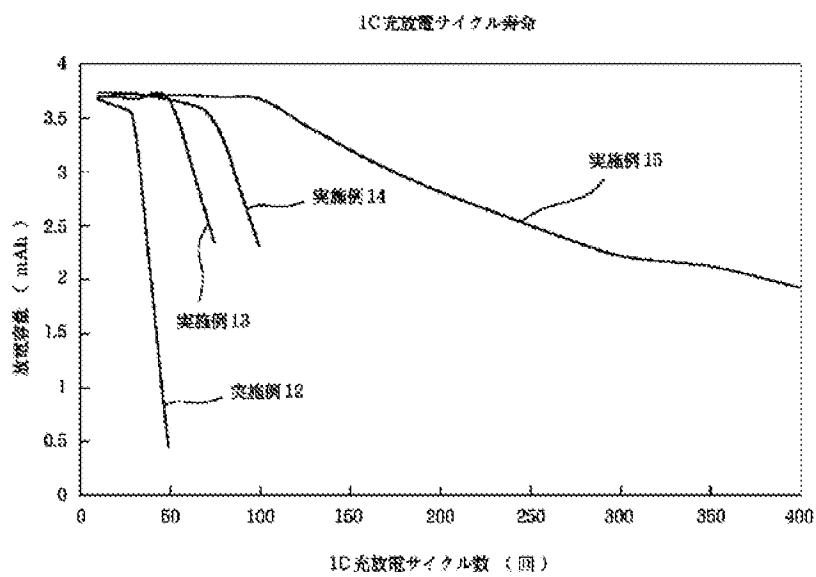
【図1-1】



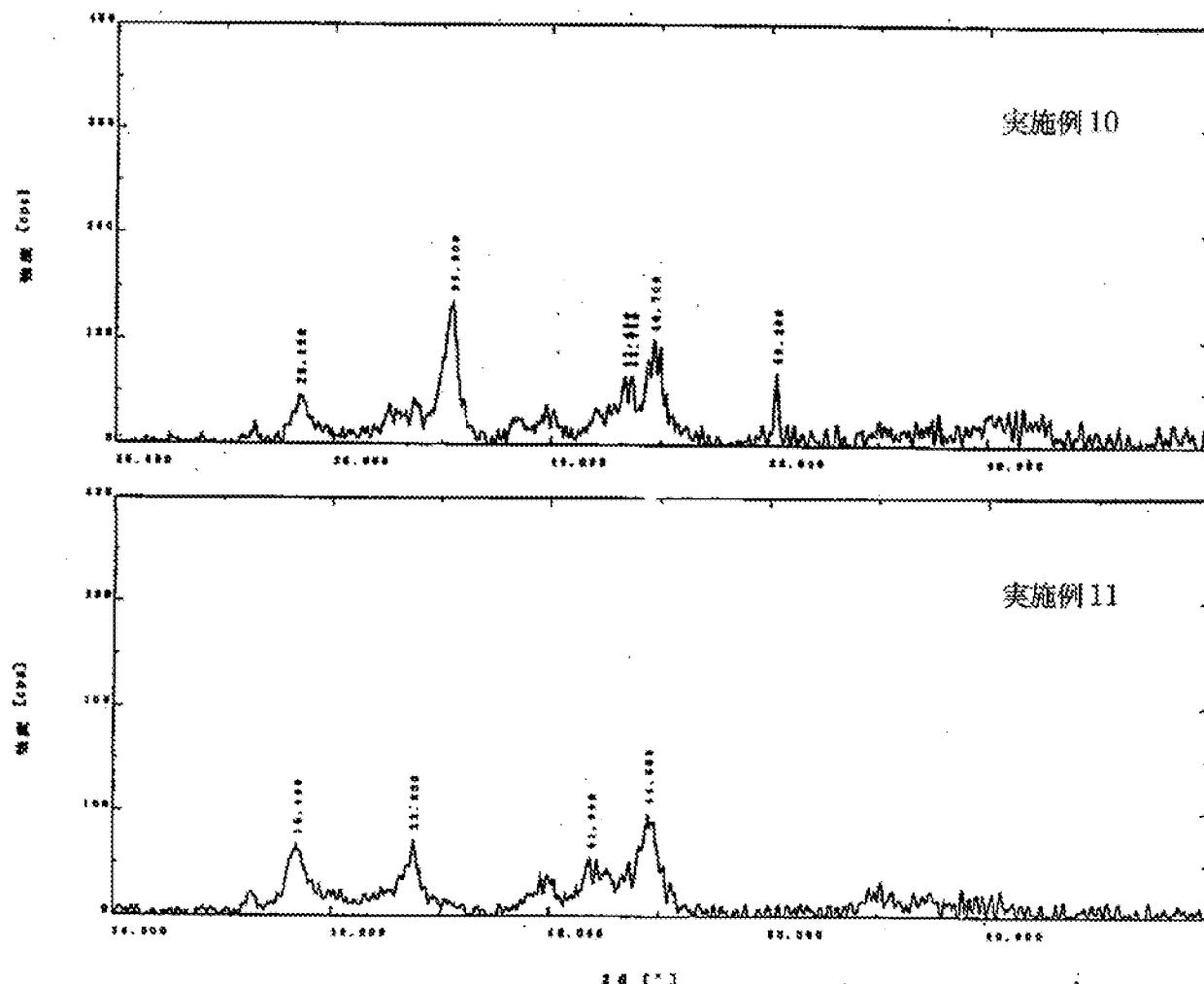
【図1-2】



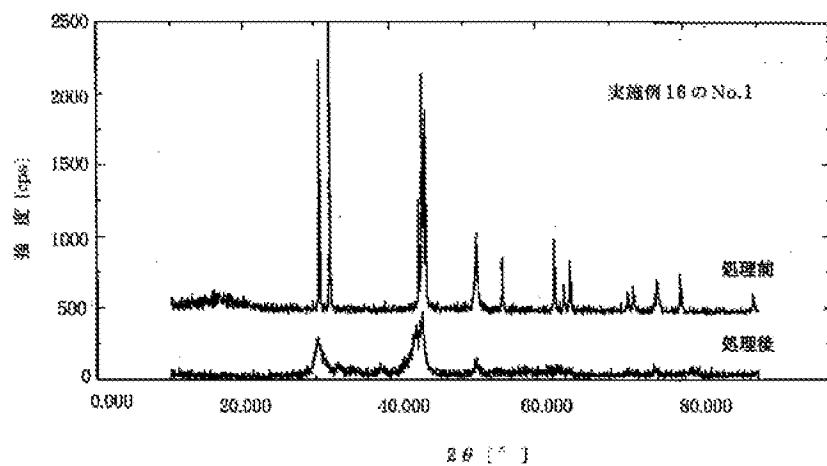
【図1-5】



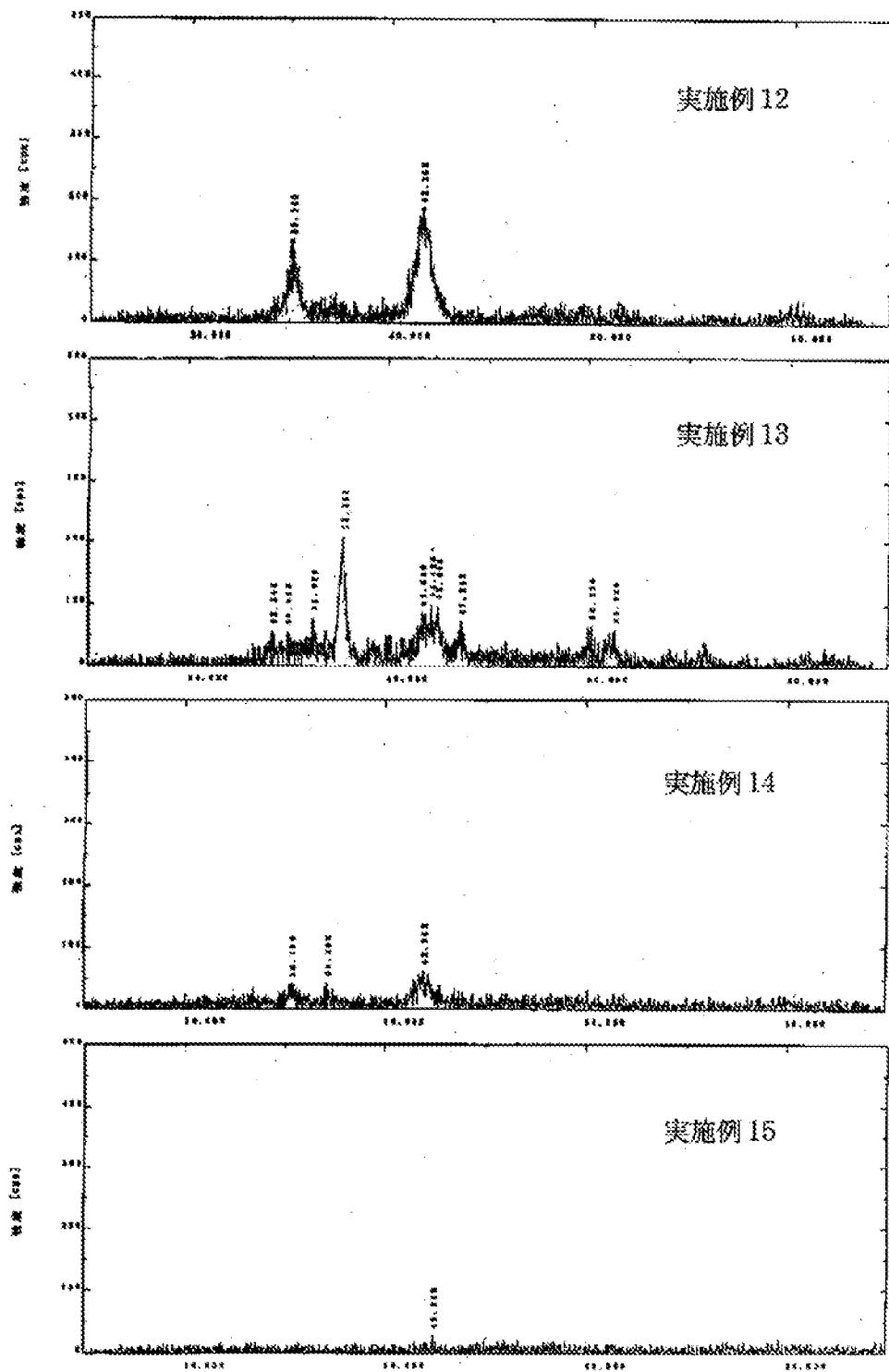
【図13】



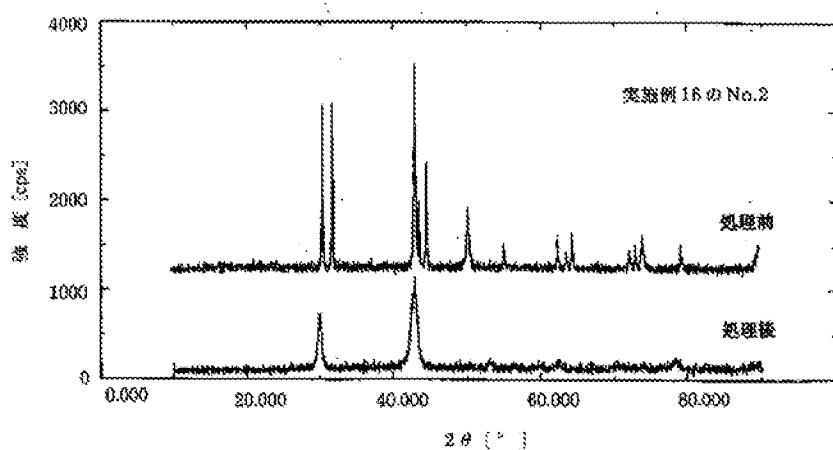
【図16】



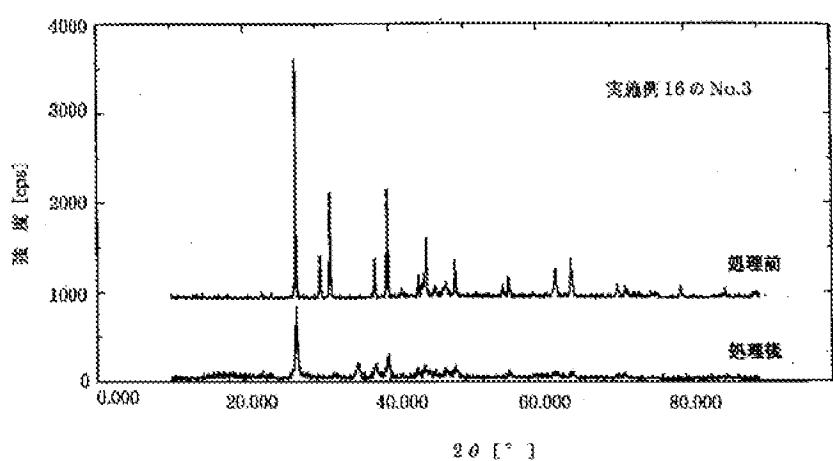
【图14】



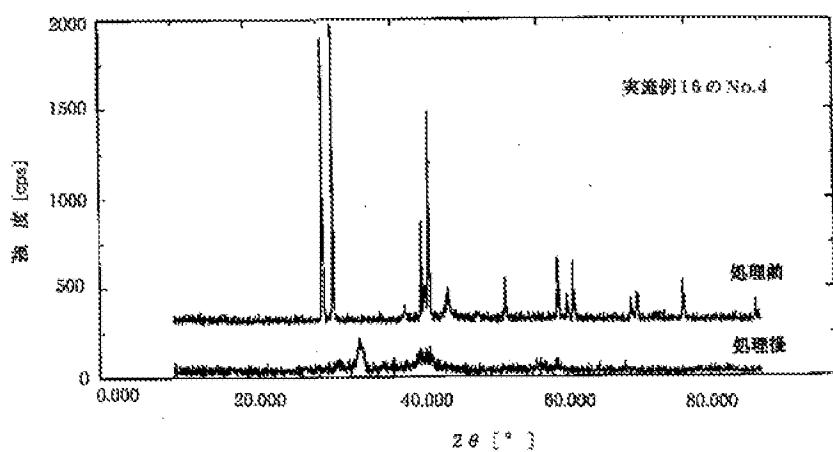
【図17】



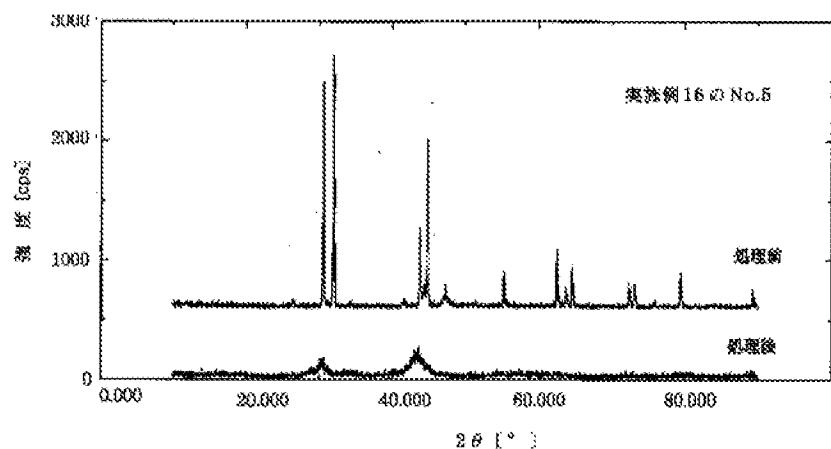
【図18】



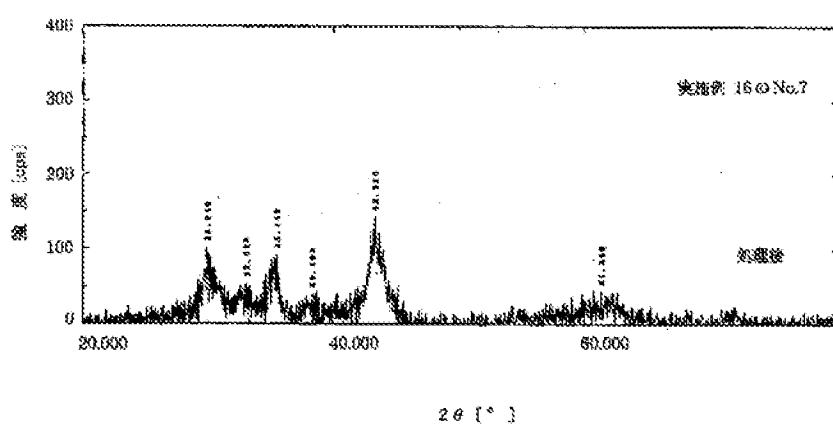
【図19】



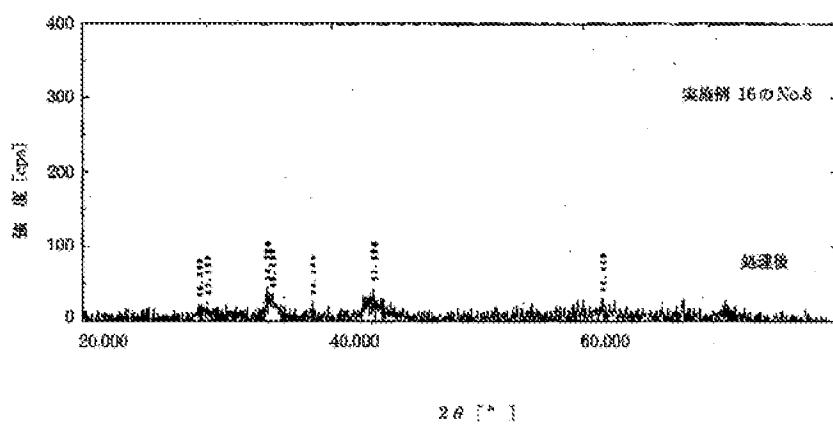
【図2.0】



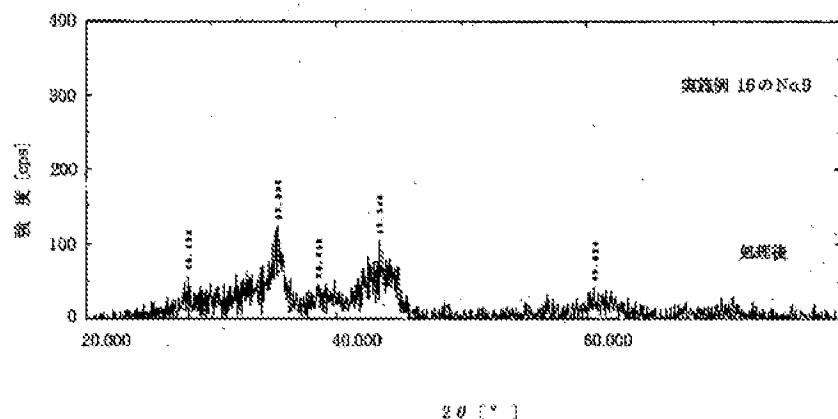
【図2.1】



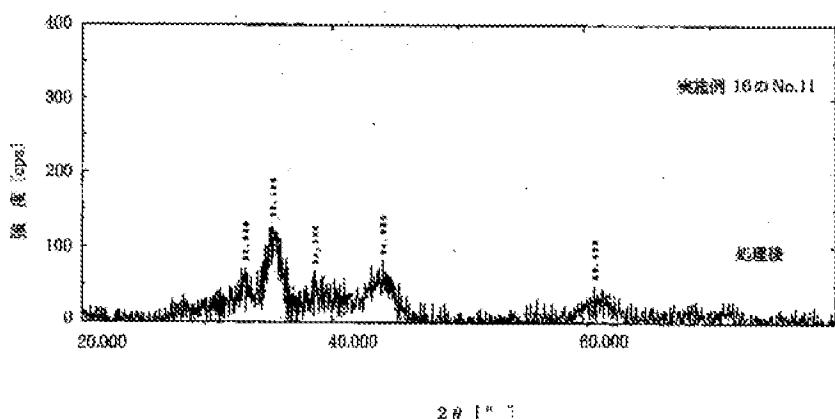
【図2.2】



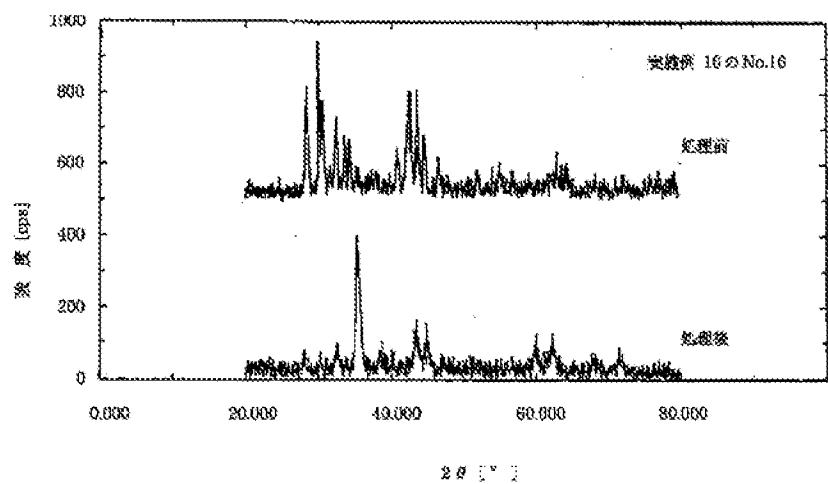
【図2.3】



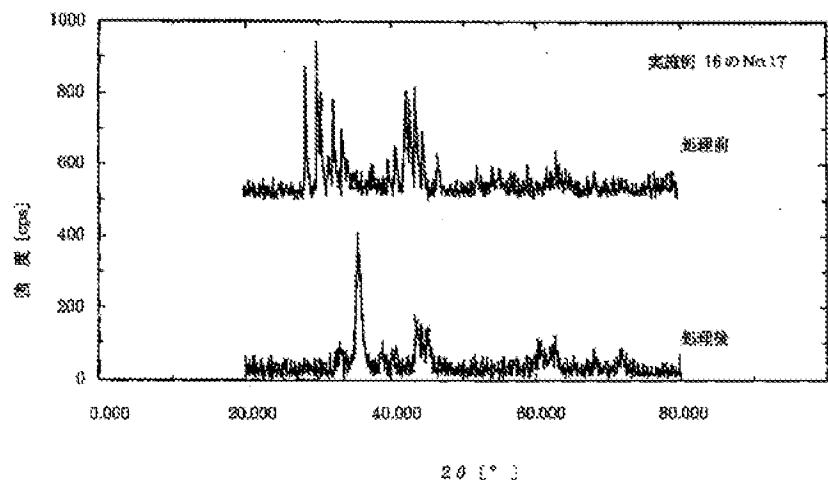
【図2.4】



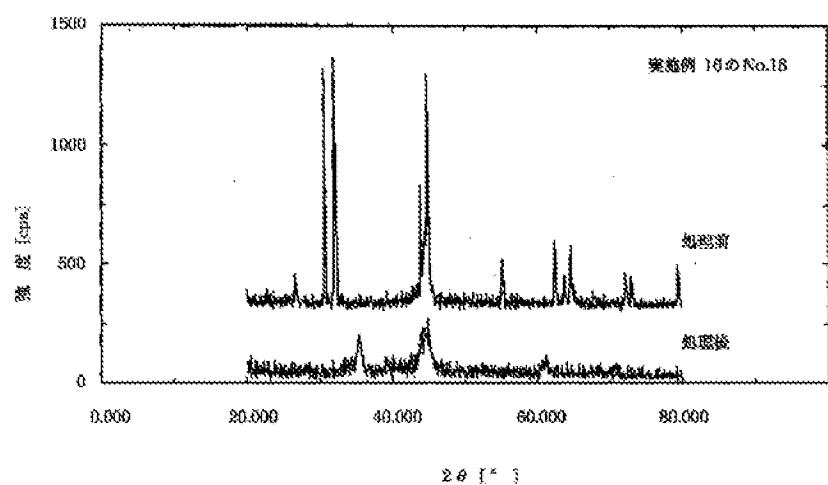
【図2.5】



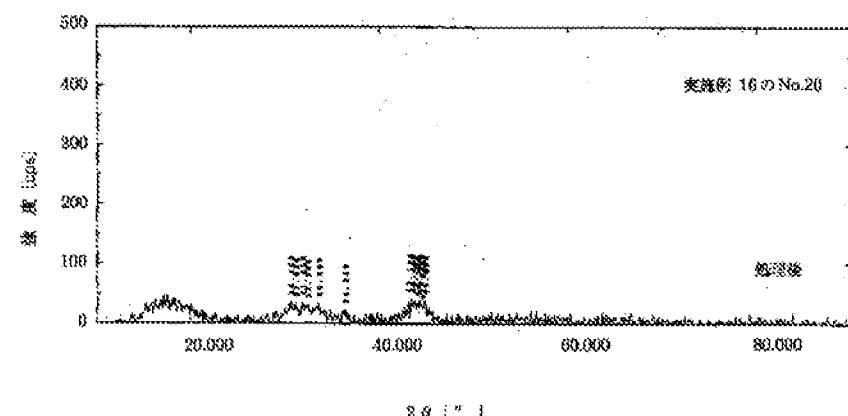
【図2.6】



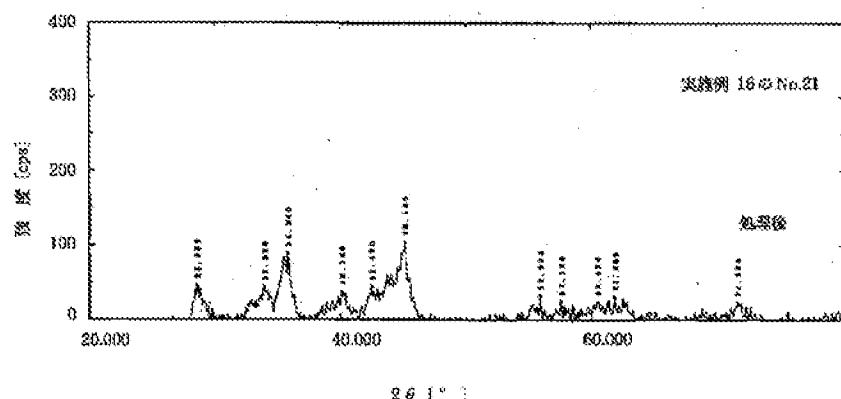
【図2.7】



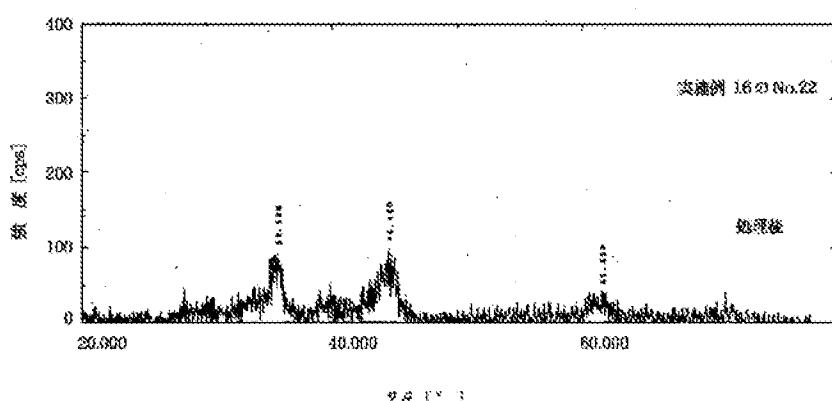
【図2.8】



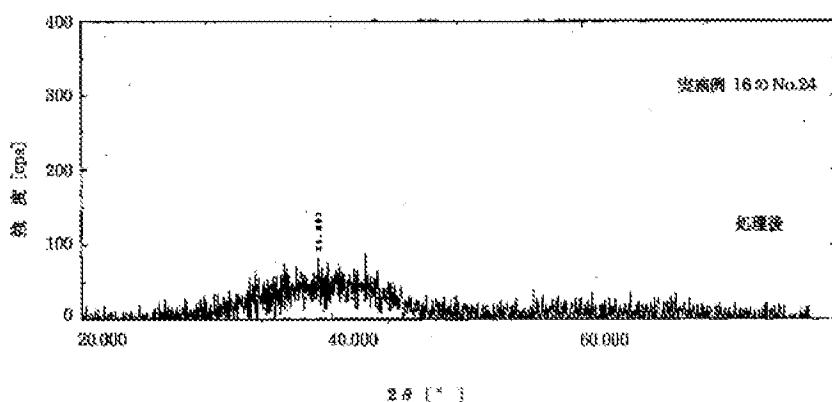
[29]



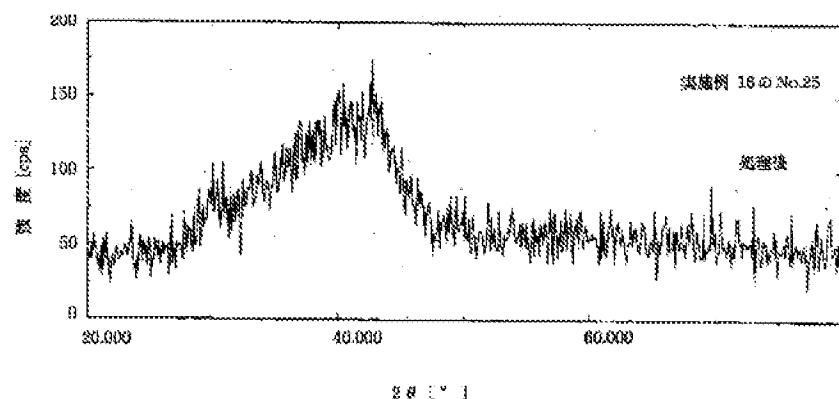
[xx 30]



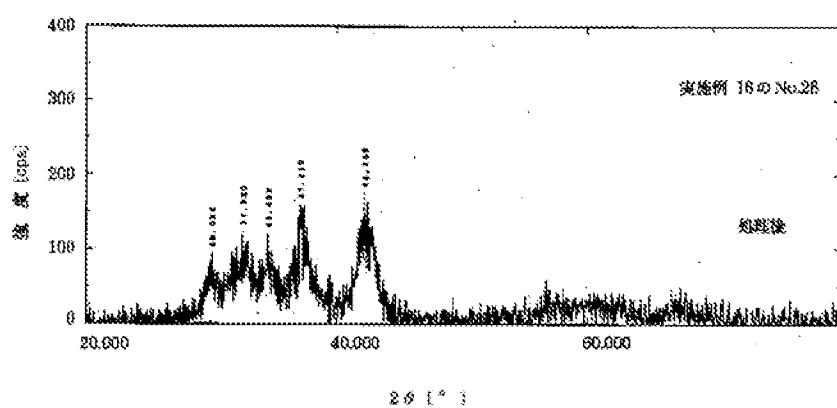
[xxiii]



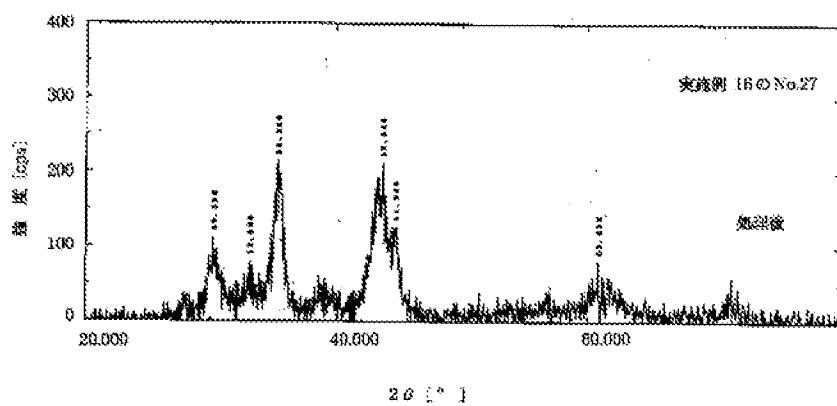
【図3-2】



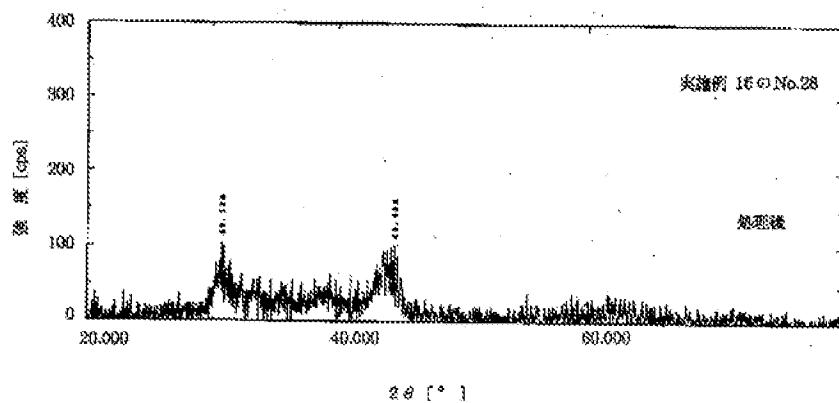
【図3-3】



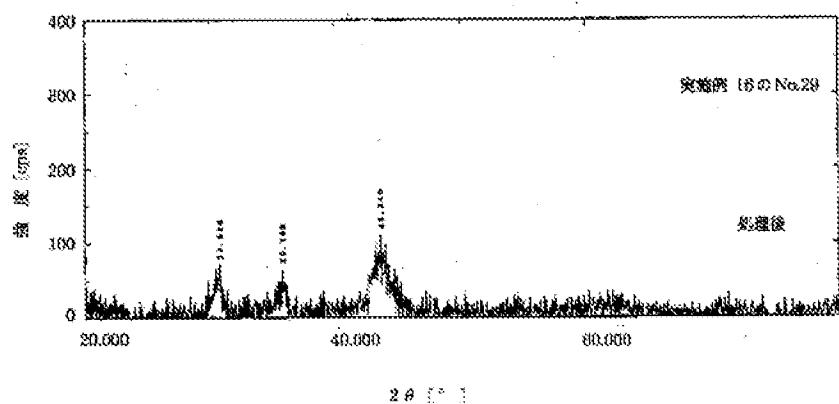
【図3-4】



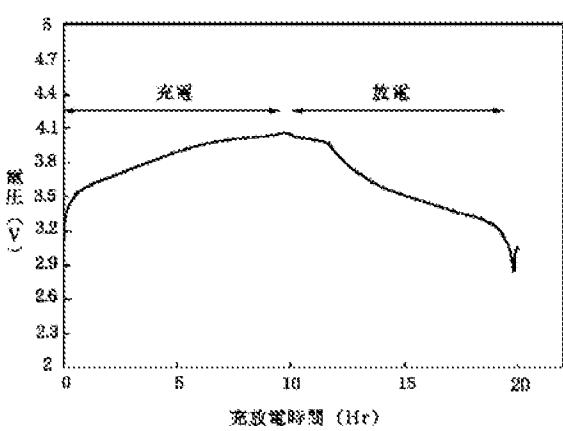
【図3.5】



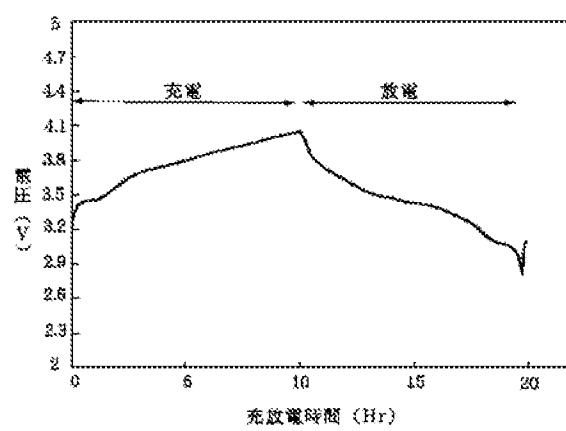
【図3.6】



【図3.7】

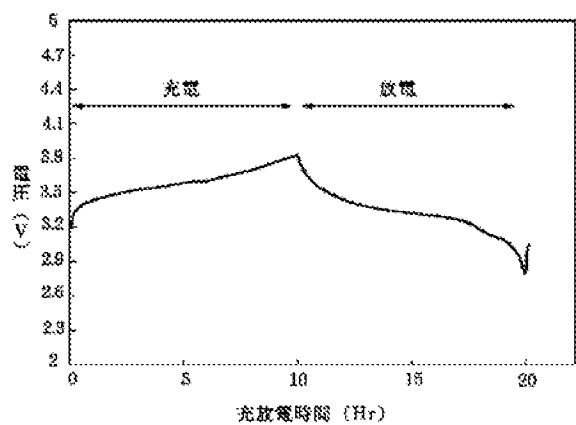


【図3.8】



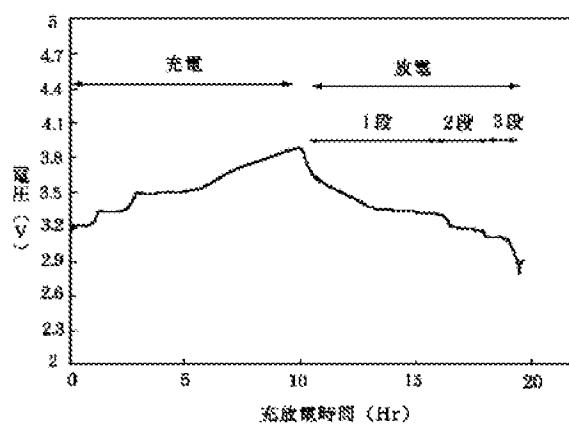
【図39】

実施例2の電池の充放電曲線

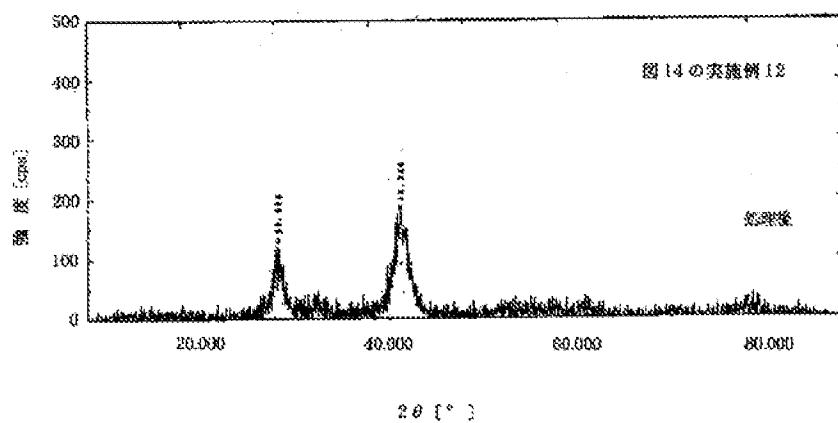


【図40】

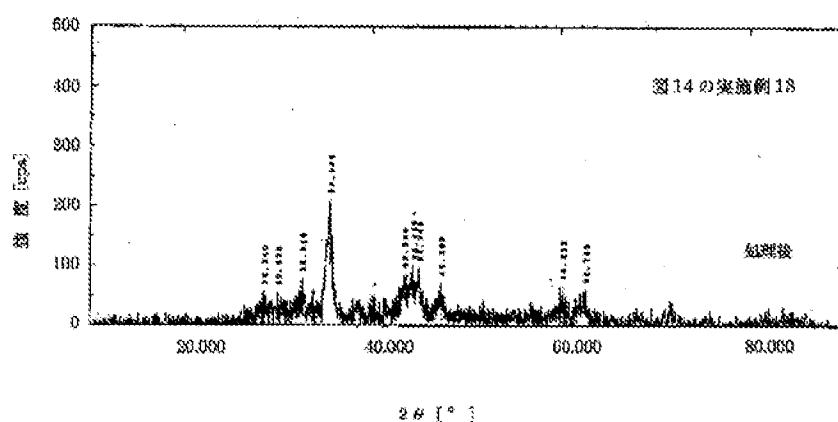
参考例8の電池の充放電曲線



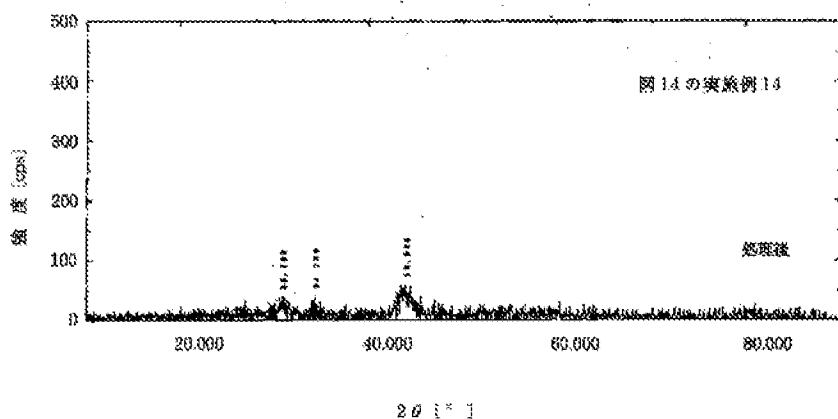
【図41】



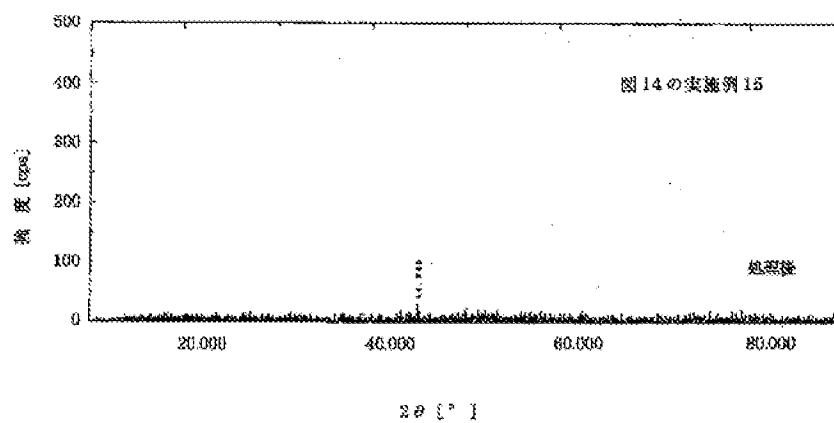
【図42】



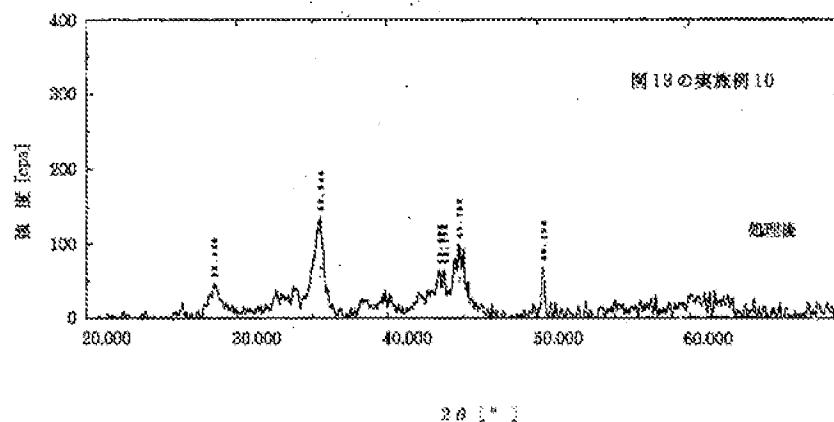
【図4-3】



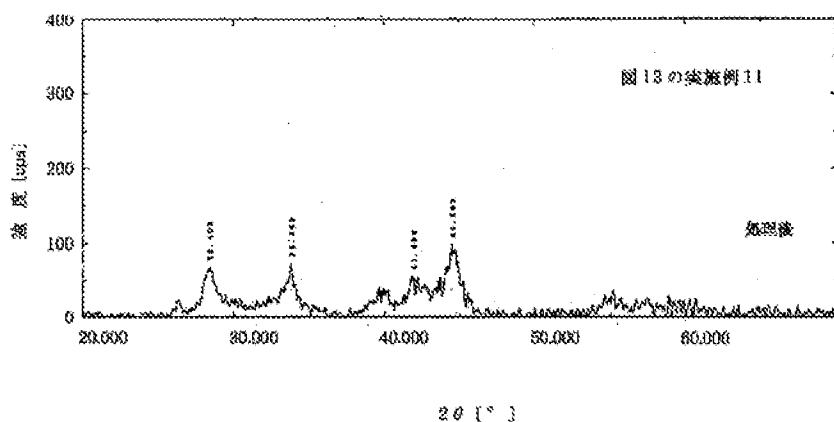
【図4-4】



【図4-5】



[图46]



フロントページの続き

下ターミ(参考) 5H003 AA02 AA04 BB02 BD00 BD02
BB03 BD05
5H014 AA02 AA04 BB05 BE05 HH01
5H029 AJ03 AJ05 AK03 AL11 AM03
AM04 AM05 BJ02 BJ03 BJ14
BJ01 BJ13